

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. Локтєв, О. О. Мойбенко, В. В. Моргун, І. М. Неклюдов, В. Д. Походенко, І. К. Походня, А. М. Самойленко, В. П. Семиноженко, І. В. Сергієнко, В. І. Старостенко, Б. С. Стогній, В. М. Шестопалов, Я. С. Яцків

© Національна академія наук України, 2014

Редактори розділів Л. М. Литвинова, Л. І. Пузанкова, Т. І. Хоменко Оформлення художника В. Г. Самсонова Комп'ютерна верстка В. І. Бойко, Г. В. Попович

Видавничий дім «Академперіодика» Свідоцтво про внесення до Держреєстру суб'єкта видавничої справи серії ДК № 544 від 27.07.2001 01004, Київ, вул. Терещенківська, 4

Підписано до друку 10.01.2014. Формат $84\times108/16$. Ум. друк. арк. 18,90. Обл.-вид. арк. 16. Тираж 194 прим. Зам. 3795. Ціна 30 грн.

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

Математика	
$A \phi$ анасьева Е. С. Об отображениях с модульными условиями в метрических пространствах	7
Плакса С. А., Пухтаевич Р. П. Конструктивний опис моногенних функцій в скінченновимірній напівпростій комутативній алгебрі	14
Полулях Є. О. Про множини рівня псевдогармонічної функції на площині	22
Сыровацкий А. Н. Обратная спектральная задача для самосопряженного дифференциального оператора при одномерном возмущении	27
Трохимчук Ю. Ю. Счетная кратность и категория	33
Інформатика та кібернетика	
Заяць В. М. Два підходи до побудови оптимальних числових методів другого порядку та їх застосування до аналізу нелінійних систем коливної природи	37
$ extit{Шевченко A. U., Миненко A. C.}$ Об одном классе интегральных функционалов с неизвестной областью интегрирования	43
Механіка	
Гавриленко Г. Д., Мацнер В. И. Устойчивость ребристых оболочек на упругом основании	47
$\mathit{Лила}\ \mathcal{A}.\ M.$ Влияние гироскопических сил на устойчивость вращающегося упруго-пластического диска при растяжении	51
Ярецька Н. О. Вплив початкових (залишкових) напружень на контактну взаємодію пружного циліндричного штампа та пружного шару	57
Фізика	
Бардадим Ю. В., Віленський В. О., Гомза Ю. П., Керча Ю. Ю., Ткаліч М. Г., Загорний М. М. Кореляція кристалічної структури та динамічних механічних властивостей нанокомпозитів ЕП — 3% CdO та ЕП — 3% (CdO + ПАн)	63
Зубкова С. М., Русина Л. Н. Особенности электронного строения поверхности (111) в кристаллах типа ${\bf A}^2{\bf B}^6$	72
Матеріалознавство	
Папиров И. И., Стоев П. И. Обнаружение и исследование акустоэмиссионных эффектов при пластической деформации сталей в магнитном поле	
Науки про Землю	
Алексеев Д.В. Исследование характеристик ветрового волнения в прибрежной зоне Черного моря от Одессы до устья Днепра при различных ветровых условиях	90
Гордиенко В.В., Гордиенко И.В., Завгородняя О.В. Тепловое поле северо-западной части Днепровского бассейна Днепровско-Донецкой впадины	97
Иванов В. А., Черкесов Л. В., Шульга Т. Я. Изучение влияния параметров атмосферных возмущений на волны, течения и процесс трансформации загрязнения различных начальных размеров в Азовском море	104

	Ковальчук Л. А. Стохастическое оценивание вековой динамики сезонных распределений ежедневных атмосферных осадков на примере наблюдений в Киеве
Хімі	i র
	Горобец М. И., Кириллов С. А., Гафуров М. М., Атаев М. Б., Третьяков Д. О. Сольватация и ассоциация ионов в системе $LiClO_4$ — диметилсульфоксид
	Опанасенко О. А., Рябов С. В., Сінельніков С. І., Керча Ю. Ю. Вплив різних факторів на процес фотодеградації метилоранжу в присутності діоксиду титану та β -циклодекстрину і його похідних
	Свалявин О. В., Свалявин Н. И., Баля А. Г., Онисько М. Ю., Туров А. В., Лендел В. Г. Синтез тригалогенидных солей тиазолинийпиразоло $[4,3-d]$ пиримидина и особенности их спектров ЯМР
	<i>Шевченко В. В., Ткаченко И. М., Кобзарь Я. Л., Шекера О. В.</i> Синтез азометинсодержащих бисфенолов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами
Біол	огія
	Γ воздяк П. І., Сапура О. В., Коваленко В. Ф., Болгова О. С., Демчина В. П. Звільнення питної води від нітратів пробіотиками
	Головань А. В., Загородня С. Д., Нестерова Н. В. Вивчення апоптозстимулюючого впливу похідних ізонікотинової кислоти на моделях латентної та гострої ВЕБ інфекцій . 153
Біох	імія
	Кольтовер В. К., Лабынцева Р. Д., Люлько А. А., Карандашев В. К., Костерин С. А. Магнитный изотоп магния — $^{25}{ m Mg}$ ускоряет реакцию гидролиза АТФ миозином 160
	Мартиненко О. І., Кириленко Т. К., Степанюгін А. В., Плоднік Д. П., Говорун Д. М. Як впливають екзогенні хімічні чинники на активність геному пшениці? Вивчення використанням співвідношення $PHK/ДHK$
Мед	цицина
	<i>Єфімов А. С., Цимбал Т. С.</i> Сучасні аспекти патогенезу та лікування діабетичної нефропатії

$\boldsymbol{\cap}$	4		1 -
$\mathbf{C}\mathbf{c}$	mt	en	TC
\sim	,,,,		

Mathematics	
Afanas'eva O. S. About mappings with modulus conditions in metric spaces	7
Plaksa S. A., Pukhtaievych R. P. Constructive description of monogenic functions in a finite-dimensional semisimple commutative algebra	14
Polulyakh Ye. O. On level sets of a pseudoharmonic function on a plane	22
Syrovatsky A. N. The inverse spectral task for a self-adjoint differential operator at a one-dimensional perturbation	27
Trokhimchuk Yu. Yu. Countable multiplicity and category	33
Information Science and Cybernetics	
Zayats V. M. Two approaches to the construction of optimal second-order numerical methods and their application to the analysis of oscillatory nonlinear systems	37
Shevchenko A. I., Minenko A. S. On one class of integral functionals with a variable domain of integration	43
Mechanics	
Gavrylenko G. D., Matsner V. I. Stability of ribbed shells on the elastic foundation	47
Lila D. M. Influence of gyroscopic forces on the stability of a rotating resilient plastic disk under tension	51
Iaretska N. A. Influence of initial (residual) stresses on the contact interaction of an elastic cylindrical punch and the elastic layer	57
Physics	
Bardadym Y. V., Vilensky V. O., Gomza Y. P., Kercha Y. Y., Tkalich M. G., Zagorny M. M. Correlation of crystalline structure and dynamic mechanical characteristics of nanocomposites: epoxy polymer–CdO–polyaniline	63
Zubkova S. M., Rusina L. N. Electronic properties of (111) surface in crystals of ${\bf A}^2{\bf B}^6$ type .	72
Materials science	
Papirov I. I., Stoev P. I. Detection and research of acoustic emission effects at a plastic strain of steels in a magnetic field	81
Geosciences	
Alekseev D. V. Investigation of wind wave parameters in the Black Sea coastal zone from Odessa to the Dnieper estuary under various wind conditions	90
Gordienko V. V., Gordienko I. V., Zavgorodnjaja O. V. Heat field of the north-west part of the Dnieper basin of the Dnieper-Donets depression	97
Ivanov V. A., Cherkesov L. V., Shul'ga T. Ya. Study of the influence of parameters of atmospheric perturbations on waves, flows, and the process of transformation of a contamination of various initial sizes in the Sea of Azov	104
Kovalchuk L. A. Stochastic assessment of the secular dynamics of the seasonal distribution of daily precipitations by the example of observations in Kiev	111

	Shuvalov V. A., Pilipenko O. V. Identification of perturbations of the ionospheric plasma parameters by the probe measurements on the satellite "Sich-2"	۱7
Chem	istry	
	Gorobets M. I., Kirillov S. A., Gafurov M. M., Ataev M. B., Tretyakov D. O. Ion solvation and association in $LiClO_4$ — dimetylsulfoxide system	25
	Opanasenko O. A., Riabov S. V., Sinelnikov S. I., Kercha Yu. Yu. The influence of various factors on the photodegradation of methyl orange in the presence of titanium dioxide and β -cyclodextrin derivatives	30
	Svalyavin O. V., Svalyavin M. I., Balya A. G., Onis'ko M. Yu., Turov A. V., Lendel V. G. The synthesis of thiazolopyrazolo[3,4-d]pyrimidine trihalogenides and anomalies of their NMR spectra	36
	Shevchenko V. V., Tkachenko I. M., Kobzar Ya. L., Shekera O. V. Synthesis of azomethine-containing bisphenols with perfluorinated mono- and biphenylene moieties	12
Biolog	$\mathbf{g}\mathbf{y}$	
	Gvozdyak P. I., Sapura E. V., Kovalenko V. F., Bolgova E. S., Demchyna V. P. Dismissal of potable water from nitrate by means of probiotics	18
	Golovan A. V., Zagorodnya S. D., Nesterova N. V. Study of apoptosis-stimulating effect of isonicotinic acid derivatives in models of acute and latent EBV infections	53
Bioch	emistry	
	$Koltover\ V.\ K.,\ Labyntseva\ R.\ D.,\ Lul'ko\ A.\ A.,\ Karandashev\ V.\ K.,\ Kosterin\ S.\ A.\ Magnetic$ isotope of magnesium $^{25}{\rm Mg}$ accelerates the reaction of ATP hydrolysis catalyzed by myosin . 16	30
	Martynenko O. I., Kyrylenko T. K., Stepanyugin A. V., Plodnik D. P., Hovorun D. M. How do exogenous chemical factors affect the activity of the wheat genome? A study using the RNA/DNA ratio	38
Medic	cine	
	Efimov A. S., Tsymbal T. S. Diagnosis and treatment of early stages if diabetic nephropathy 17	74





MATEMATИKA

УДК 517.5

Е.С. Афанасьева

Об отображениях с модульными условиями в метрических пространствах

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

Изучены свойства континуально слабо плоских пространств, которые являются обобщением недавно введенных пространств Левнера, включающих в себя широко известные группы Карно и Гейзенберга. Развита теория граничного поведения континуально кольцевых Q-гомеоморфизмов относительно р-модуля между континуальными областями в метрических пространствах с мерами. В частности, приведены следствия для случая континуально слабо плоских пространств и континуальных областей квазиэкстремальной длины по Герингу-Мартио.

Прежде чем формулировать результаты работы, напомним некоторые определения. Топологическое пространство csasho, если его нельзя разбить на два непустых непересекающихся открытых множества. Напомним также, что топологическое пространство T называется no-kanbho csashom, если для любой его точки x_0 и любой ее окрестности U найдется ее связная окрестность $V \subseteq U$. Компактные связные хаусдорфовы пространства называются komunyymamu. Напомним, что топологическое пространство называется komunyymamu. Напомним, что топологическое пространство называется komunyymamu. В дальнейшем для любых множеств komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности. В дальнейшем для любых множеств komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности. В дальнейшем для любых множеств komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности. В дальнейшем для любых множеств komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности. В дальнейшем для любых множеств komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности. В дальнейшем для любых множеств komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности. В дальнейшем для любых множеств komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности. В дальнейшем для komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности. В дальнейшем для komunyymamu их взаимно не пересекающиеся окрестности.

Пространство T будем называть континуально связным, если любую пару его точек можно погрузить в континуум γ в T. Под континуальной областью в топологическом пространстве T будем понимать открытое континуально связное множество D. Также пространство T будем называть локально континуально связным в точке x_0 , если для любой окрестности U точки x_0 найдется окрестность $V \subseteq U$, которая является континуальной областью в T. Пространство T будем называть континуально связным в точке x_0 , если для любой ее окрестности U найдется ее окрестность $V \subseteq U$ такая, что $V \setminus \{x_0\}$ является континуальной областью (ср. [1, c. 274]). Наконец, континуальную область D будем называть

[©] Е.С. Афанасьева, 2014

континуально связной в точке $x_0 \in \partial D$, если для любой окрестности U точки x_0 найдется окрестность $V \subseteq U$ этой точки такая, что $V \cap D$ является континуальной областью.

Далее H^k , $k \in [0,\infty)$, обозначает k-мерную меру Хаусдорфа множества A в метрическом пространстве (X,d). Точнее, пусть A — множество в (X,d). Тогда полагаем $H^k(A) := \sup_{\varepsilon>0} H^k_{\varepsilon}(A)$, $H^k_{\varepsilon}(A) := \inf_{i=1}^{\infty} (\operatorname{diam} A_i)^k$, где инфимум берется по всем покрытиям A множествами A_i с $\operatorname{diam} A_i < \varepsilon$, (см., например, [2]). Напомним, что $\operatorname{diam} A_i = \sup_{x,y \in A_i} d(x,y)$. Как известно, если для некоторого множества A и $k_1 \geqslant 0$ выполнено условие $H^{k_1}(A) < \infty$, то $H^{k_2}(A) = 0$ для произвольного числа $k_2 > k_1$ (см., например, [2, гл. 7, разд. 1]). В связи с этим вводится величина $\dim_H A := \sup_{H^k(A)>0} k$, которая называется xаусдорфовой размерностью множества A.

В дальнейшем говорим, что континуум в метрическом пространстве (X,d) является k-спрямляемым, если его мера Хаусдорфа H^k конечна. 1-спрямляемые континуумы γ будем называть просто спрямляемыми континуумами или континуумами конечной длины, а $H^1(\gamma) - \partial n$ илой γ . Б. Фугледе рассматривал системы мер в абстрактном множестве $\mathcal X$ с фиксированной основной мерой (см., например, [3]). Нами будут рассмотрены системы борелевых мер, ассоциированных с континуумами в метрических пространствах (X,d). Именно, мера $m_{\gamma}^{(k)}$, ассоциированная с континуумом γ в (X,d), определяется для каждого борелевого множества B в (X,d) как хаусдорфова мера H^k пересечения $B\cap \gamma$ при фиксированном k>0. В дальнейшем для любого континуума $\gamma\in\Gamma$ мера $m_{\gamma}:=m_{\gamma}^{(1)}$.

Пусть теперь (X,d,μ) — метрическое пространство с борелевой мерой μ . Неотрицательную μ -измеримую функцию $\rho\colon X\to [0,\infty]$ называем ${\it donycmumoй}$ для семейства континуумов Γ , пишем $\rho\in adm\Gamma$, если $\int \rho dm_{\gamma}\geqslant 1,\ \forall\,\gamma\in\Gamma$.

p-модуль, $0 , семейства <math>\Gamma$ континуумов γ в (X,d,μ) определим следующим образом:

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

Здесь доопределим $M_p(\Gamma) = +\infty$, если $\Gamma = \varnothing$.

Пусть D и D' — континуальные области в пространствах (X,d,μ) и (X',d',μ') соответственно, $Q\colon X\to (0,\infty)$ — μ -измеримая функция и $p\in (0,\infty)$. Говорим, что гомеоморфизм $f\colon D\to D'$ является континуально кольцевым Q-гомеоморфизмом в точке $x_0\in \overline{D}$ относительно p-модуля, если неравенство

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

выполняется для любого кольца $A=A(x_0,r_1,\underline{r_2}):=\{x_0\in X\colon r_1< d(x,x_0)< r_2\},\ 0< < r_1< r_2<\infty$, любых двух континуумов $C_0\subset \overline{B(x_0,r_1)}\cap D$ и $C_1\subset D\setminus B(x_0,r_2)$ и любой борелевой функции $\eta\colon (r_1,r_2)\to [0,\infty]$ такой, что $\int\limits_{r_1}^{r_2}\eta(r)\,dr\geqslant 1$. Гомеоморфизм $f\colon D\to D'$ есть континуально кольцевой Q-гомеоморфизм, если f является континуально кольцевым Q-гомеоморфизмом в каждой точке $x_0\in \overline{D}$.

Напомним также, что пространство (X,d,μ) называется α -регулярным по Альфорсу, если существует постоянная $C\geqslant 1$ такая, что $C^{-1}r^{\alpha}\leqslant \mu(B_r)\leqslant Cr^{\alpha}$ для всех шаров B_r в X радиуса r< diam X. Как известно, α -регулярные пространства имеют хаусдорфову размерность α (см., например, [4, с. 61]). Пространство (X,d,μ) называется регулярным по Альфорсу, если оно α -регулярно по Альфорсу для некоторого $\alpha\in (1,\infty)$. Говорят также, что пространство (X,d,μ) α -регулярно сверху в точке $x_0\in X$, если существует постоянная C>0 такая, что $\mu(B(x_0,r))\leqslant Cr^{\alpha}$ для всех шаров $B(x_0,r)$ с центром в точке $x_0\in X$ радиуса $x_0\in X$ радиуса $x_0\in X$ последнее условие выполнено в каждой точке x для некоторого $\alpha\in (1,\infty)$.

Границу ∂D континуальной области D будем называть континуально слабо плоской в точке $x_0 \in \partial D$ относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, если для любого числа N > 0 и любой окрестности U точки x_0 найдется ее окрестность $V \subset U$ такая, что

$$M_p(\Gamma(E, F; D)) \geqslant N$$
 (3)

для любых континуумов E и F в D, пересекающих ∂U и ∂V . Далее ∂D будем называть континуально сильно достижимой в точке $x_0 \in \partial D$ относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, если для любой окрестности U точки x_0 найдется компакт $E \subset D$, окрестность $V \subset U$ точки x_0 и число $\delta > 0$ такие, что

$$M_n(\Gamma(E, F; D)) \geqslant \delta$$
 (4)

для любого континуума F в D, пересекающего ∂U и ∂V (ср. [5]).

Наконец, ∂D называется континуально сильно достижимой относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, и континуально слабо плоской относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, если соответствующие свойства имеют место в каждой точке ее границы.

Следуя [5], говорим, что функция $\varphi: X \to \mathbb{R}$ имеет конечное среднее колебание в точке $x_0 \in X$, сокр. $\varphi \in FMO(x_0)$, если

$$\overline{\lim_{\varepsilon \to 0}} \frac{1}{\mu(B(x_0, \varepsilon))} \int_{B(x_0, \varepsilon)} |\varphi(x) - \widetilde{\varphi}_{\varepsilon}| \, d\mu(x) < \infty, \tag{5}$$

где
$$\widetilde{\varphi}_{\varepsilon}=rac{1}{\mu(B(x_0,\varepsilon))}\int\limits_{B(x_0,\varepsilon)}\varphi(x)\,d\mu(x)$$
 — среднее значение функции φ по шару $B(x_0,\varepsilon)=$

 $=\{x \in X : d(x,x_0) < \varepsilon\}$ относительно меры μ . Здесь условие (5) включает предположение, что φ интегрируема относительно меры μ по некоторому шару $B(x_0,\varepsilon), \varepsilon > 0$.

Предложение 1. Если для некоторого набора чисел $\varphi_{\varepsilon} \in \mathbb{R}$, $\varepsilon \in (0, \varepsilon_0]$,

$$\overline{\lim_{\varepsilon \to 0}} \frac{1}{\mu(B(x_0, \varepsilon))} \int_{B(x_0, \varepsilon)} |\varphi(x) - \varphi_{\varepsilon}| \, d\mu(x) < \infty,$$

 $mo \varphi \in FMO(x_0).$

Следствие 1. В частности, если

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

 $mo \varphi \in FMO(x_0).$

Варианты следующей леммы из [5] были сначала доказаны для BMO функций и внутренних точек области D в \mathbb{R}^n при n=2 и $n\geqslant 3$ соответственно, а затем для граничных точек D в \mathbb{R}^n , $n\geqslant 2$, с условием удвоения меры и FMO функций (см. историю вопроса более подробно в [1, гл. 13]).

Лемма 1. Пусть пространство (X, d, μ) р-регулярно сверху с $p \ge 2$ в точке x_0 и

$$\mu(B(x_0, 2r)) \leqslant \gamma \cdot \log^{p-2} \frac{1}{r} \cdot \mu(B(x_0, r)) \qquad \forall r \in (0, r_0).$$
 (6)

Тогда для любой неотрицательной функции $\varphi \colon X \to \mathbb{R}$ класса $FMO(x_0)$

$$\int_{A(x_0,\varepsilon,\varepsilon_0)} \frac{\varphi(x)d\mu(x)}{\left(d(x,x_0)\log\frac{1}{d(x,x_0)}\right)^p} = O\left(\log\log\frac{1}{\varepsilon}\right)$$
(7)

 $npu \ \varepsilon \to 0 \ u$ некотором $\varepsilon_0 \in (0, \delta_0), \ \textit{rde} \ \delta_0 = \min(e^{-e}, d_0), \ d_0 := \sup_{x \in D} d(x, x_0).$

1. Модули семейств континуумов, содержащих точку

Лемма 2. Пусть выполнено условие

$$\int_{A(x_0,\varepsilon,\varepsilon_0)} \psi^p(d(x,x_0)) \, d\mu(x) = o\left(\left[\int_{\varepsilon}^{\varepsilon_0} \psi(t) \, dt\right]^p\right) \tag{8}$$

 $npu\ arepsilon o 0$, $arepsilon de\ arepsilon_0 \in (0,\infty)$, $u\ nycmb\ \psi(t)$ — неотрицательная функция на $(0,\infty)$ такая, что $0<\int\limits_{arepsilon_0}^{arepsilon_0} \psi(t)\ dt <\infty,\ \forall\ arepsilon \in (0,arepsilon_0)$. Тогда p-модуль, $p\in (0,\infty)$, семейства всех континуумов $s\ X$, содержащих точку x_0 , равен нулю.

3амечание 1. Условие (8) включает предположение, что при $\varepsilon \to 0$

$$\int\limits_{A(x_0,\varepsilon,\varepsilon_1)} \psi^p(d(x,x_0)) \, d\mu(x) = o\Bigg(\Bigg[\int\limits_\varepsilon^{\varepsilon_1} \psi(t) \, dt\Bigg]^p\Bigg) \qquad \forall \, \varepsilon_1 \in (0,\varepsilon_0).$$

Теорема 1. Пусть для некоторого $\varepsilon_0 \in (0, \infty)$, при $\varepsilon \to 0$, выполнено условие

$$\int_{A(x_0,\varepsilon,\varepsilon_0)} \frac{d\mu(x)}{d^p(x,x_0)} = o\left(\left[\log\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right]^p\right). \tag{9}$$

Тогда p-модуль, $p \in (0,\infty)$, семейства всех континуумов в X, содержащих точку x_0 , равен нулю.

2. Слабо плоские пространства. Аналогично [5] (см. также [1, гл. 13]), континуально связное пространство (X,d,μ) называем континуально слабо плоским в точке $x_0 \in X$ относительно p-модуля, $p \in (0,\infty)$, если для любой окрестности U точки x_0 и любого числа N>0 найдется окрестность $V\subseteq U$ точки x_0 такая, что $M_p(\Gamma(E,F;X))\geqslant N$ для любых континуумов E и F в X, пересекающих ∂V и ∂U . Говорим также, что континуально связное пространство (X,d,μ) континуально сильно достижимо в точке $x_0\in X$ относительно p-модуля, $p\in (0,\infty)$, если для любой окрестности U точки x_0 найдется окрестность $V\subseteq U$ точки x_0 , компактное множество E в X и число $\delta>0$ такие, что $M_p(\Gamma(E,F;X))\geqslant \delta$ для

любого континуума F в X, пересекающего ∂V и ∂U . Наконец, говорим, что пространство (X,d,μ) континуально слабо плоское (континуально сильно достижимое), если соответствующие свойства выполнены в каждой точке пространства.

Теорема 2. Если пространство (X, d, μ) континуально слабо плоское в точке $x_0 \in X$ относительно р-модуля, $p \in (0, \infty)$, и условие (8) (в частности, (9)) выполнено, то (X, d, μ) континуально связно в точке x_0

По замечанию 13.8 в [1] приходим к следующему заключению.

Следствие 2. Если пространство X континуально слабо плоское относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, и p-регулярно сверху в точке $x_0 \in X$ с p > 1, то X континуально связно в точке x_0 .

3. Континуальные области квазиэкстремальной длины. Континуальная область D в (X,d,μ) является континуальной областью квазиэкстремальной длины относительно p-модуля, $p \in (0,\infty)$, сокр. континуальной QED областью, если

$$M_p(\Gamma(E, F; X)) \leqslant KM_p(\Gamma(E, F; D))$$
 (10)

для некоторого конечного числа $K \geqslant 1$ и любых континуумов E и F в D (ср. [6]).

Как видно непосредственно из определений, континуальные QED области в континуально слабо плоских пространствах относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, имеют континуально слабо плоские границы. Таким образом, приходим к следующим результатам на основе теории граничного поведения континуально кольцевых Q-гомеоморфизмов относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, развитой в работе [7].

Теорема 3. Пусть f — континуально кольцевой Q-гомеоморфизм относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, между континуальными QED областями D и D' в континуально слабо
плоских пространствах X и X' соответственно, пусть $\overline{D'}$ — компакт. Если в точке $x_0 \in \partial D$

$$\int_{A(x_0,\varepsilon,\varepsilon_0)} \frac{Q(x)d\mu(x)}{d(x,x_0)^p} = o\left(\left[\log\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right]^p\right),\tag{11}$$

то f допускает продолжение в точку x_0 по непрерывности в (X',d').

Следствие 3. B частности, заключение теоремы 3 имеет место, если сингулярный интеграл

$$\int \frac{Q(x)d\mu(x)}{d(x,x_0)^p} < \infty \tag{12}$$

cxodumcs в окрестности точки x_0 .

Теорема 4. Пусть f — континуально кольцевой Q-гомеоморфизм относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, между континуальными QED областями D и D' в континуально слабо
плоских пространствах X и X' соответственно, пусть \overline{D} — компакт. Если $Q \in L^1_\mu(D)$,
то обратный гомеоморфизм $g = f^{-1}$ допускает непрерывное продолжение $\overline{g} \colon \overline{D'} \to \overline{D}$.

Теорема 5. Пусть f — континуально кольцевой Q-гомеоморфизм относительно p-модуля, $p \in (0,\infty)$, между континуальными QED областями D и D' в континуально слабо плоских пространствах X и X' соответственно, пусть \overline{D} и $\overline{D'}$ — компакты. Если $Q \in L^1_\mu(D)$ удовлетворяет условию (11) или (12) в каждой точке $x_0 \in \partial D$, то f допускает гомеоморфное продолжение $\overline{f} : \overline{D} \to \overline{D'}$.

Теорема 6. Пусть f — континуально кольцевой Q-гомеоморфизм относительно p-модуля, $p \in [2, \infty)$, между континуальными QED областями D и D' в континуально слабо
плоских пространствах X и X' соответственно, пусть $\overline{D'}$ и \overline{D} — компакты. Если в некоторой точке $x_0 \in \partial D$ функция $Q \colon X \to (0, \infty)$ имеет конечное среднее колебание в точке $x_0 \in \partial D$,

$$\mu(B(x_0, 2r)) \leqslant \gamma \cdot \log^{p-2} \frac{1}{r} \cdot \mu(B(x_0, r)) \qquad \forall r \in (0, r_0),$$
 (13)

и пространство (X,d,μ) р-регулярно сверху в точке x_0 , то f допускает продолжение в точку x_0 по непрерывности. Если последние два условия выполнены в каждой точке $x_0 \in \partial D$, то f допускает гомеоморфное продолжение в $\overline{f} \colon \overline{D} \to \overline{D'}$.

Замечание 2. В случае регулярных по Альфорсу пространств имеет место даже условие удвоения меры, которое сильнее условия Р. Р. Салимова (13). В силу компактности \overline{D} , Q интегрируема в окрестности ∂D , что следует из условия конечного среднего колебания в точках ∂D . Напомним: чтобы $Q \in FMO(x_0)$ при $x_0 \in \partial D$, достаточно выполнения условия

$$\overline{\lim_{\varepsilon \to 0}} \frac{1}{\mu(B(x_0, \varepsilon))} \int_{B(x_0, \varepsilon)} Q(x) \, d\mu(x) < \infty.$$

4. Множества континуально нулевой экстремальной длины. Замкнутое множество A в пространстве (X,d,μ) будем называть множеством континуально нулевой экстремальной длины относительно p-модуля, $p \in (0,\infty)$, сокр. континуальным NED-множеством, если

$$M_{p}(\Gamma(E, F; D)) = M_{p}(\Gamma(E, F; D \setminus A)) \tag{14}$$

для любой континуальной области D в X и любых континуумов E и F в D (ср. [1]).

Также как и в \mathbb{R}^n , $n \geqslant 2$, континуальные NED-множества A в континуально слабо плоских пространствах относительно p-модуля, $p \in (0, \infty)$, не могут иметь внутренних точек и, кроме того, они не разбивают пространство X даже локально, т.е. $D \setminus A$ имеет единственную компоненту континуальной связности для любой континуальной области D в X. Таким образом, дополнение к континуальным NED-множествам A в X представляет собой весьма частный случай континуальных QED-областей. Поэтому континуальные NED-множества в континуально слабо плоских пространствах относительно p-модулей, $p \in (0, \infty)$, играют ту же роль в проблемах устранимости особых множеств при квазиконформных отображениях и их обобщениях, как и в \mathbb{R}^n , $n \geqslant 2$.

Теорема 7. Пусть X и X' — компактные континуально слабо плоские пространства относительно p-модуля, $p \in (0,\infty)$, D — континуальная область в X, $A \subset D$ — континуальное NED-множество в D и f — континуально кольцевой Q-гомеоморфизм относительно p-модуля, $p \in (0,\infty)$, из $G = D \setminus A$ в X' с континуальным NED-множеством A' = C(A,f). Если $Q \in L^1_\mu(D)$, то обратный гомеоморфизм $g = f^{-1} \colon G' \to G$, G' = f(G), допускает непрерывное продолжение $\overline{g} \colon D' \to D$, где $D' = G' \bigcup A'$.

Теорема 8. Пусть X и X' — компактные континуально слабо плоские пространства относительно p-модуля, $p \in [2, \infty)$, D — континуальная область в X, $A \subset D$ — континуальное NED-множество в X и f — континуально кольцевой Q-гомеоморфизм относительно p-модуля, $p \in [2, \infty)$, из $G = D \setminus A$ в X' с континуальным NED-множеством

A':=C(A,f). Если Q имеет конечное среднее колебание и X p-регулярно по Альфорсу в каждой точке $x_0 \in A$, то f допускает гомеоморфное продолжение $\overline{f}\colon D\to D'$, где $D'=G'\mid A', G'=f(G)$.

- 1. Martio O., Ryazanov V., Srebro U., Yakubov E. Moduli in modern mapping theory. New York: Springer, 2009. 367 p.
- 2. Гуревич В., Волмэн Г. Теория размерности. Москва: Изд-во иностр. лит., 1948. 232 с.
- 3. Fuglede B. Extremal length and functional completion // Acta Math. 1957. 98. P. 171-219.
- 4. Heinonen J. Lectures on analysis on metric spaces. New York: Springer, 2001. 151 p.
- 5. *Рязанов В. И., Салимов Р. Р.* Слабо плоские границы и пространства в теории отображений // Укр. мат. вест. 2007. 4, № 2. С. 199–234.
- 6. Игнатьев А. А., Рязанов В. И. Конечное среднее колебание в теории отображений // Укр. мат. вест. 2005. − **2**, № 3. − C. 395-417.
- 7. Смоловая Е. С. Граничное поведение кольцевых Q-гомеоморфизмов в метрических пространствах // Укр. мат. журн. 2010. **62**, № 5. С. 682–689.
- 8. Gehring F. W., Martio O. Quasiextremal distance domains and extension of quasiconformal mappings // J. Anal. Math. 1985. 24. P. 181–206.
- 9. Афанасьева Е. С. О граничном поведении одного класса отображений в метрических пространствах // Укр. мат. журн. -2014. **66**, № 1. С. 17-29.

Институт прикладной математики и механики НАН Украины, Донецк Поступило в редакцию 04.06.2013

О. С. Афанасьєва

Про відображення з модульними умовами у метричних просторах

Вивчено властивості континуально слабо плоских просторів, які є узагальненням нещодавно введених просторів Льовнера, що включають в себе загально відомі групи Карно та Гейзенберга. Розвинуто теорію граничної поведінки континуально кільцевих Q-гомеоморфізмів відносно р-модуля між континуальними областями у метричних просторах із мірами. Зокрема, наведено наслідки для випадку континуально слабо плоских просторів та континуальних областей квазієкстремальної довжини за Герінгом-Мартіо.

O.S. Afanas'eva

About mappings with modulus conditions in metric spaces

The properties of continually weakly flat spaces that are a generalization of the recently introduced Loewner spaces including the well-known Carnot and Heisenberg groups are studied. The theory of the boundary behaviors of continually ring Q-homeomorphisms relative to a p-module between continual domains in metric spaces with measures is developed. In particular, the consequences for the case of continually weakly flat spaces and continual quasiextremal length domains by Gehring–Martio are presented.

С. А. Плакса, Р. П. Пухтаєвич

Конструктивний опис моногенних функцій в скінченновимірній напівпростій комутативній алгебрі

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Трохимчуком)

Одержано конструктивний опис моногенних функцій, що набувають значень в скінченновимірній напівпростій комутативній алгебрі, за допомогою аналітичних функцій комплексної змінної. Доведено, що такі моногенні функції мають похідні Гато усіх порядків.

Початком розвитку гіперкомплексного аналізу стали роботи У. Гамільтона (див. [1]), в яких була побудована некомутативна алгебра кватерніонів над полем дійсних чисел \mathbb{R} . У роботі К. Сегре [2] побудовано алгебру комутативних кватерніонів $\{x+iy+jz+kt\colon i^2=j^2=-1,\ ij=k,\ x,y,z,t\in\mathbb{R}\}$ над полем \mathbb{R} , яка є ізоморфною алгебрі бікомплексних чисел $\{z_1+jz_2\colon j^2=-1,\ z_1,z_2\in\mathbb{C}\}$ над полем комплексних чисел \mathbb{C} . Зазначимо, що алгебра бікомплексних чисел є напівпростою: перетин її максимальних ідеалів складається лише з нульового елемента.

Теорія функцій бікомплексної змінної набула розвитку в працях багатьох дослідників (див., наприклад, [2–6]). Зокрема, в роботах Ф. Рінглеба [3] і Дж. Рілея [4] показано, що будь-яку аналітичну функцію бікомплексної змінної можна побудувати за допомогою двох голоморфних функцій комплексної змінної. Г. Прайс розглядає в [5] також мультикомплексні алгебри і доводить в них аналоги ряду результатів, отриманих для аналітичних функцій бікомплексної змінної.

О. К. Бахтін в [7] розглядає багатовимірний комплексний простір \mathbb{C}^n як алгебру, що є ізоморфною n-вимірній комутативній напівпростій алгебрі над полем \mathbb{C} . Він вводить векторні узагальнення понять модуля і аргументу комплексного числа і, використовуючи ці поняття, встановлює узагальнення ряду результатів теорії відображень комплексної площини стосовно функцій, заданих в \mathbb{C}^n .

Зв'язок аналітичних функцій, заданих в комутативних алгебрах, з просторовими потенціальними полями встановив П. Кетчум [8]. Він показав, що якщо елементи e_1 , e_2 , e_3 комутативної алгебри задовольняють умову

$$e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 = 0, (1)$$

то кожна аналітична функція $\Phi(\zeta)$ змінної $\zeta=xe_1+ye_2+ze_3$ задовольняє тривимірне рівняння Лапласа, оскільки

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \equiv \Phi''(\zeta)(e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) = 0,$$
(2)

де $\Phi'(\zeta)$ визначається рівністю $d\Phi = \Phi'(\zeta)d\zeta$. Алгебру, в якій існує трійка елементів, що задовольняють рівність (1), П. Кетчум назвав гармонічною, і як приклад такої алгебри розглянув алгебру комутативних кватерніонів К. Сегре.

[©] С. А. Плакса, Р. П. Пухтаєвич, 2014

І. П. Мельниченко показав, що двічі диференційовні за Гато функції в гармонічній алгебрі утворюють найбільш широкий клас функцій, які задовольняють співвідношення (2). Він довів, що не існує тривимірних гармонічних алгебр з одиницею над полем $\mathbb R$, та описав усі такі алгебри над полем $\mathbb C$ і всі базиси в них, які задовольняють рівність (1) і нерівності $e_k^2 \neq 0$ при k=1,2,3 (див. [9]).

У роботі [10] отримано конструктивний опис усіх моногенних (тобто неперервних і диференційовних за Гато) функцій, що задовольняють співвідношення (2) в тривимірній напівпростій гармонічній алгебрі, за допомогою голоморфних функцій комплексної змінної і доведено нескінченну диференційовність за Гато цих моногенних функцій.

У цій роботі результати роботи [10] узагальнено на моногенні функції, задані в комутативній напівпростій алгебрі довільної скінченної розмірності над полем комплексних чисел і показано, що функції, які розглядаються в роботі [7], є моногенними.

1. Моногенні функції в скінченновимірній напівпростій комутативній алгебрі. Нехай $\mathbb{A}_n - n$ -вимірна комутативна асоціативна алгебра над полем комплексних чисел \mathbb{C} , базис якої утворюють ідемпотенти $I_1, I_2, \ldots, I_n, 2 \leqslant n < \infty$, що задовольняють такі правила множення:

$$I_k^2 = I_k, I_k I_j = 0, k, j = 1, 2, \dots, n, k \neq j.$$

Одиниця алгебри має розклад $1 = I_1 + I_2 + \cdots + I_n$.

 \mathbb{A}_n містить n максимальних ідеалів:

$$\mathfrak{I}_k := \left\{ \zeta = \sum_{j=1, j \neq k}^n \alpha_j I_j, \ \alpha_j \in \mathbb{C} \right\}, \qquad k = 1, 2, \dots, n,$$

перетин яких складається лише з нульового елемента. Отже, алгебра \mathbb{A}_n є напівпростою (див. [11, с. 146]).

Означимо n лінійних неперервних функціоналів $f_k \colon \mathbb{A}_n \to \mathbb{C}$ рівностями

$$f_k(I_k) = 1,$$
 $f_k(I_j) = 0,$ $k, j = 1, 2, \dots, n,$ $k \neq j.$ (3)

Відомо, що кожен функціонал f_k є мультиплікативним (див. [11, с. 148]), а його ядром є відповідний максимальний ідеал \mathfrak{I}_k .

Будемо розглядати в алгебрі \mathbb{A}_n вектори $e_1 = 1, e_2, \dots, e_m$, де $2 \leqslant m \leqslant 2n$, що є лінійно незалежними над полем дійсних чисел \mathbb{R} . Це означає, що рівність

$$\sum_{j=1}^{m} \beta_j e_j = 0, \qquad \beta_j \in \mathbb{R},$$

виконується тоді і тільки тоді, коли всі $\beta_i = 0$.

Нехай $E_m:=\left\{\zeta=\sum_{j=1}^m x_je_j\colon x_j\in\mathbb{R}\right\}$ — лінійна оболонка векторів $e_1,\,e_2,\ldots,e_m$ над полем \mathbb{R} . Будемо припускати, що кожен функціонал f_k відображає E_m на все поле комплексних чисел, тобто при всіх $k\in\overline{1,n}$ виконується рівність $f_k(E_m)=\mathbb{C}$, де $f_k(E_m)$ — образ множини E_m при відображенні f_k .

Нехай Ω — деяка область в E_m . Неперервну функцію $\Phi: \Omega \to \mathbb{A}_n$ називатимемо моногенною в області $\Omega \subset E_m$, якщо Φ диференційовна за Гато в кожній точці цієї області, тобто якщо для кожного $\zeta \in \Omega$ існує елемент $\Phi'(\zeta)$ алгебри \mathbb{A}_n такий, що виконується рівність

$$\lim_{\varepsilon \to 0+0} (\Phi(\zeta + \varepsilon h) - \Phi(\zeta))\varepsilon^{-1} = h\Phi'(\zeta) \qquad \forall h \in E_m.$$

 $\Phi'(\zeta)$ називається *похідною Гато* функції Φ в точці ζ .

Нехай $\widetilde{e}_1,\,\widetilde{e}_2,\ldots,\widetilde{e}_n$ — деякий базис алгебри \mathbb{A}_n і розклад функції $\Phi\colon\Omega\to\mathbb{A}_n$ за цим базисом має вигляд

$$\Phi(\zeta) = \sum_{j=1}^{n} U_j(x_1, x_2, \dots, x_m) \tilde{e}_j, \tag{4}$$

де комплекснозначні функції $U_j(x_1, x_2, \dots, x_m)$ є \mathbb{R} -диференційовними, тобто задовольняють співвідношення

$$U_j(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_m + \Delta x_m) - U_j(x_1, x_2, \dots, x_m) =$$

$$= \sum_{k=1}^m \frac{\partial U_j}{\partial x_k} \Delta x_k + o\left(\sqrt{\sum_{k=1}^m (\Delta x_k)^2}\right), \qquad \sum_{k=1}^m (\Delta x_k)^2 \to 0.$$

Тоді для того щоб функція $\Phi(\zeta)$ була моногенною в області Ω , необхідно і достатньо, щоб всюди в області Ω виконувались аналоги умов Коші–Рімана:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} e_2, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} e_3, \qquad \dots, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial x_m} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} e_m. \tag{5}$$

Необхідність і достатність умов (5) для моногенності функції Ф доводиться у такий же спосіб, як необхідність і достатність класичних умов Коші–Рімана для голоморфності функції комплексної змінної.

2. Конструктивний опис моногенних функцій в алгебрі \mathbb{A}_n . Розглянемо розклад векторів e_1, e_2, \ldots, e_m за базисом I_1, I_2, \ldots, I_n :

$$e_1 = \sum_{j=1}^n I_j, \qquad e_k = \sum_{j=1}^n a_{kj} I_j, \qquad a_{kj} \in \mathbb{C}, \qquad k = 2, 3, \dots, m.$$
 (6)

Наслідком рівностей (3), (6) є такі співвідношення:

$$f_k(\zeta) = f_k\left(\sum_{j=1}^m x_j e_j\right) = x_1 + \sum_{j=2}^m a_{jk} x_j := \xi_k, \qquad k = 1, 2, \dots, n.$$

Позначимо $M_k := \{\zeta \in E_m : f_k(\zeta) = 0\}$ при фіксованому $k \in \overline{1,n}$. Область $\Omega \subset E_m$ назвемо *опуклою по множині напрямків* M_k , якщо разом з довільними двома точками $\zeta_1, \zeta_2 \in \Omega$ такими, що $\zeta_2 - \zeta_1 \in M_k$, область Ω повністю містить відрізок $\{\zeta_1 + \alpha(\zeta_2 - \zeta_1) : \alpha \in [0,1]\}$.

Лема 1. Нехай при деякому $k \in \{1, 2, ..., n\}$ виконується рівність $f_k(E_m) = \mathbb{C}$, область $\Omega \subset E_m$ е опуклою по множині напрямків M_k , а функція $\Phi \colon \Omega \to \mathbb{A}_n$ моногенна в області Ω . Якщо точки $\zeta_1, \zeta_2 \in \Omega$ такі, що $\zeta_2 - \zeta_1 \in M_k$, то

$$\Phi(\zeta_2) - \Phi(\zeta_1) \in \mathfrak{I}_k. \tag{7}$$

Доведення. Оскільки $f_k(E_m) = \mathbb{C}$, то існує елемент $e_2^* \in E_m$ такий, що $f_k(e_2^*) = i$. Розглянемо лінійну оболонку $E^* := \{ \zeta = xe_1^* + ye_2^* + ze_3^* : x, y, z \in \mathbb{R} \}$ векторів $e_1^* := 1$, $e_2^*, e_3^* := \zeta_2 - \zeta_1$ і позначимо $\Omega^* := \Omega \cap E^*$.

Тепер співвідношення (7) доводиться за схемою доведення леми 1 роботи [12], в якому замість трійки Ω_{ζ} , f, L використовується трійка Ω^* , f_k , $\{\alpha e_3^* : \alpha \in \mathbb{R}\}$ відповідно. Лему доведено.

Позначимо область $D_k := f_k(\Omega), k = 1, 2, \dots, n$, утворену при відображенні f_k області Ω в комплексну площину \mathbb{C} .

При $k=1,2,\ldots,n$ введемо в розгляд лінійний оператор A_k , який кожній моногенній функції $\Phi\colon\Omega\to\mathbb{A}_n$ ставить у відповідність голоморфну функцію $F_k\colon D_k\to\mathbb{C}$ за формулою

$$F_k(\xi_k) = f_k(\Phi(\zeta)),\tag{8}$$

де $\xi_k = f_k(\zeta)$ і $\zeta \in \Omega$. З леми 1 випливає, що у випадку, коли область Ω є опуклою по множині напрямків M_k , значення $F_k(\xi_k)$ не залежить від вибору точки $\zeta \in \Omega$, що відображається функціоналом f_k в точку ξ_k .

Введемо також у розгляд лінійний оператор B_k , який кожній голоморфній функції $F_k \colon D_k \to \mathbb{C}$ ставить у відповідність функцію $\Phi_k \colon \Omega \to \mathbb{A}_n$ за формулою

$$\Phi_k(\zeta) = F_k(\xi_k) I_k, \qquad \xi_k = f_k(\zeta), \qquad \forall \, \zeta \in \Omega. \tag{9}$$

Лема 2. Нехай при деякому $k \in \{1, 2, \dots, n\}$ виконується рівність $f_k(E_m) = \mathbb{C}$, область $\Omega \subset E_m$ є опуклою по множині напрямків M_k , а функція $F_k \colon D_k \to \mathbb{C}$ голоморфна в області D_k . Тоді функція $\Phi_k \colon \Omega \to \mathbb{A}_n$, визначена рівністю (9), є моногенною в області Ω .

Доведення. Візьмемо довільну точку $\zeta \in \Omega$ і довільний відмінний від нуля елемент $h := \sum_{j=1}^m h_j e_j \in E_m$. Позначимо $\eta := f_k(h) = h_1 + \sum_{j=2}^m a_{jk}h_j$, де a_{jk} — коефіцієнти розкладу (6). Тоді $\eta I_k = hI_k$ і тому

$$\lim_{\varepsilon \to 0+0} \frac{\Phi_k(\zeta + \varepsilon h) - \Phi_k(\zeta)}{\varepsilon} = I_k \lim_{\varepsilon \to 0+0} \frac{F_k(\xi_k + \varepsilon \eta) - F_k(\xi_k)}{\varepsilon} =$$

$$= \eta I_k \lim_{\varepsilon \to 0+0} \frac{F_k(\xi_k + \varepsilon \eta) - F_k(\xi_k)}{\varepsilon \eta} = h I_k F_k'(\xi_k),$$

де $F_k'(\xi_k)I_k=:\Phi_k'(\zeta).$ Отже, функція $\Phi_k\colon\Omega\to\mathbb{A}_n$ моногенна в області $\Omega.$ Лему доведено.

Теорема 1. Нехай при деякому $k \in \{1, 2, ..., n\}$ виконується рівність $f_k(E_m) = \mathbb{C}$ і область $\Omega \subset E_m$ є опуклою по множині напрямків M_k . Тоді кожну моногенну функцію $\Phi \colon \Omega \to \mathbb{A}_n$ можна подати у вигляді

$$\Phi(\zeta) = \Phi_k(\zeta) + \Phi_{0k}(\zeta) \qquad \forall \, \zeta \in \Omega.$$

де функція Φ_k визначена рівністю (9), в якій функція F_k визначена рівністю (8), а Φ_{0k} — деяка моногенна в області Ω функція зі значеннями в ідеалі \mathfrak{I}_k .

Доведення. Розглянемо функцію $\Phi_{0k}(\zeta) = \Phi(\zeta) - \Phi_k(\zeta)$, яка внаслідок леми 2 є моногенною в області Ω . Враховуючи співвідношення (8) і (3), отримуємо

$$f_k(\Phi_{0k}(\zeta)) = f_k(\Phi(\zeta) - \Phi_k(\zeta)) = f_k(\Phi(\zeta)) - f_k(\Phi_k(\zeta)) = F_k(\xi_k) - F_k(\xi_k) = 0,$$

тобто $\Phi_{0k}(\zeta) \in \mathfrak{I}_k$. Теорему доведено.

У нижченаведеній теоремі описано всі моногенні функції, що набувають значення в ідеалах $\mathfrak{I}_k, \ k=1,2,\ldots n$.

Теорема 2. Нехай при всіх $k \in \{1, 2, ..., n\}$ виконується рівність $f_k(E_m) = \mathbb{C}$ і область $\Omega \subset E_m$ є опуклою по множині напрямків M_k . Тоді кожну моногенну функцію $\Phi_{0k} \colon \Omega \to \mathfrak{I}_k$ можна подати у вигляді

$$\Phi_{0k}(\zeta) = \sum_{j=1, j \neq k}^{n} F_j(\xi_j) I_j \qquad \forall \, \zeta \in \Omega, \qquad k = 1, 2, \dots, n,$$

 $\partial e \ \xi_j = f_j(\zeta) \ i \ F_j \colon D_j \to \mathbb{C} \ - \ \partial e$ яка голоморфна в області D_j функція.

Доведення. Оскільки функція Φ_{0k} набуває значення в ідеалі \mathfrak{I}_k , то справедлива рівність

$$\Phi_{0k}(\zeta) = \sum_{j=1, j \neq k}^{n} V_j(x_1, x_2, \dots, x_m) I_j,$$
(10)

де V_j — деякі комплекснозначні функції, визначені в конгруентній до області Ω області $\left\{(x_1,x_2,\ldots,x_m)\in\mathbb{R}^m\colon \zeta=\sum_{j=1}^m x_je_j\in\Omega\right\}$ m-вимірного дійсного простору \mathbb{R}^m .

Подіємо на рівність (10) операторами A_j при $j=1,2,\ldots,n,\ j\neq k,$ і, враховуючи співвідношення (8) і (3), отримаємо рівності $F_j(\xi_p)=V_j(x_1,x_2,\ldots,x_m)$. Теорему доведено.

Як наслідок теорем 1, 2 отримуємо таке твердження.

Теорема 3. Нехай при всіх $k \in \{1, 2, ..., n\}$ виконується рівність $f_k(E_m) = \mathbb{C}$ і область $\Omega \subset E_m$ є опуклою по множині напрямків M_k . Тоді кожна моногенна функція $\Phi \colon \Omega \to \mathbb{A}_n$ подається у вигляді

$$\Phi(\zeta) = \sum_{j=1}^{n} F_j(\xi_j) I_j \qquad \forall \, \zeta \in \Omega, \tag{11}$$

 $\partial e \ \xi_j = f_j(\zeta) \ i \ F_j \colon D_j \to \mathbb{C} - \partial e$ яка голоморфна в області D_j функція.

З рівності (11), права частина якої є моногенною функцією в області $D:=\{\zeta\in E_m\colon f_k(\zeta)\in D_k,\ k=1,2,\ldots,n\}$, випливає таке твердження.

Теорема 4. Нехай при всіх $k \in \{1, 2, ..., n\}$ виконується рівність $f_k(E_m) = \mathbb{C}$, область $\Omega \subset E_m$ є опуклою по множині напрямків M_k і функція $\Phi \colon \Omega \to \mathbb{A}_n$ моногенна в області Ω . Тоді Φ продовжується до функції, моногенної в області D.

Зауваження 1. Умова опуклості області $\Omega \subset E_m$ по множині напрямків M_k в попередніх теоремах, взагалі кажучи, є істотною при m < 2n, як показує приклад 1 з роботи [10]. У випадку m = 2n цю умову можна опустити. Зокрема, доведення твердження теореми 3 проводиться за схемою доведення теореми про розклад Рінглеба для аналітичних функцій бікомплексної змінної (див., наприклад, [4 с. 136]).

Зауваження 2. У роботі [7] доведено поліциліндричну теорему Рімана, з якої випливає, що у випадку m=2n, тобто коли $E_m=\mathbb{A}_n$, область D можна відобразити на одиничний полікруг функцією, що має розклад (11) в області $\Omega=D$. З теореми 3 випливає, що таке відображення є моногенною функцією в області D.

Принциповим наслідком рівності (11) є нижченаведене твердження, справедливе для довільної області Ω .

Теорема 5. Нехай при всіх $k \in \{1, 2, ..., n\}$ виконується рівність $f_k(E_m) = \mathbb{C}$ і функція $\Phi \colon \Omega \to \mathbb{A}_n$ моногенна в довільній області $\Omega \subset E_m$. Тоді похідні Гато всіх порядків функції Φ є моногенними функціями в області Ω .

Доведення. Нехай куля Θ з центром у довільній фіксованій точці ζ_0 повністю міститься в області Ω . Оскільки Θ є опуклою областю, то в кулі Θ справедлива рівність (11), з якої випливає, що компоненти U_j розкладу (4) — нескінченно диференційовні за змінними x_k , $k=1,2,\ldots,m$. При цьому похідна Гато Φ' задовольняє умови вигляду (5), а отже, є моногенною функцією. Аналогічно доводиться, що похідні Гато наступних порядків функції Φ є моногенними в області Ω . Теорему доведено.

3. Приклади. 1. Розглянемо алгебру \mathbb{A}_2 , яка збігається з алгеброю бікомплексних чисел і є ізоморфною алгебрі комутативних кватерніонів К. Сегре $\{x+iy+jz+kt\colon i^2=j^2=-1,ij=k,\ x,y,z,t\in\mathbb{R}\}$. При цьому базис К. Сегре: $e_1=1,\ e_2=i,\ e_3=j,\ e_4=k$ задовольняє умови

$$e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + e_4^2 = 0, e_k^2 \neq 0, k = 1, 2, 3, 4,$$

а моногенні функції $\Phi(\zeta)$ змінної $\zeta = xe_1 + ye_2 + ze_3 + te_4$, де $x, y, z, t \in \mathbb{R}$, задовольняють чотиривимірне рівняння Лапласа, оскільки

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = \Phi''(\zeta)(e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + e_4^2) = 0.$$

Розглянемо в алгебрі А2 трійку елементів

$$e_1 = 1,$$
 $e_2 = \frac{i}{\sqrt{2}},$ $e_3 = \frac{i}{\sqrt{2}}(I_1 - I_2),$

що задовольняють умову (1). Тоді кожна моногенна функція $\Phi(\zeta)$ змінної $\zeta = xe_1 + ye_2 + ze_3$ задовольняє тривимірне рівняння Лапласа, оскільки виконуються рівності (2), а компоненти $U_1,\ U_2,\ U_3,\ U_4$ розкладу

$$\Phi(\zeta) = U_1(x, y, z) + iU_2(x, y, z) + jU_3(x, y, z) + kU_4(x, y, z)$$

функції Ф за базисом К. Сегре є просторовими гармонічними функціями.

- 2. Всі базиси алгебри \mathbb{A}_3 , що задовольняють рівність (1) і нерівності $e_k^2 \neq 0$ при k=1,2,3, описано в теоремі 1.10 роботи [9].
 - 3. Розглянемо алгебру \mathbb{A}_n , її базис

$$e_1 = 1,$$
 $e_k = iI_{k-1}$ при $k = 2, 3, \dots, n-1,$ $e_n = iI_{n-1} - iI_n,$

що задовольняє умови

$$e_1^2 + e_2^2 + \ldots + e_n^2 = 0, \qquad e_k^2 \neq 0, \qquad k = 1, 2, \ldots, n,$$

і лінійну оболонку $E_n:=\Big\{\zeta=\sum\limits_{j=1}^n x_je_j\colon x_j\in\mathbb{R}\Big\}$, породжену векторами цього базису. Тоді кожна моногенна функція $\Phi(\zeta)$ змінної $\zeta\in E_n$, задовольняє n-вимірне рівняння Лапласа, оскільки

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_n^2} = \Phi''(\zeta)(e_1^2 + e_2^2 + \dots + e_n^2) = 0.$$

Якщо ж в алгебрі \mathbb{A}_n розглянемо елементи

$$e_1 = 1,$$
 $e_2 = I_2,$ $e_3 = I_3,$..., $e_n = I_n,$ $e_{n+1} = i,$ $e_{n+2} = iI_2,$ $e_{n+3} = iI_3,$..., $e_{2n} = iI_n,$

що задовольняють умови

$$e_1^2 + e_2^2 + \dots + e_{2n}^2 = 0, \qquad e_k^2 \neq 0, \qquad k = 1, 2, \dots, 2n,$$

то кожна моногенна функція $\Phi(\zeta)$ змінної $\zeta=\sum\limits_{j=1}^{2n}x_je_j$, де $x_j\in\mathbb{R}$, буде задовольняти 2n-вимірне рівняння Лапласа, оскільки

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{2n}^2} = \Phi''(\zeta)(e_1^2 + e_2^2 + \dots + e_{2n}^2) = 0.$$

- 1. Гамильтон У. Р. Избранные труды: Оптика. Динамика. Кватернионы. Москва: Наука, 1994. 560 с.
- 2. Segre C. The real representations of complex elements and extensions to bicomlex systems // Math. Ann. 1892. $\bf 40$ P. 413–467.
- 3. Ringleb F. Beiträge zur funktionentheorie in hyperkomplexen systemen // Rend. Circ. Mat. Palermo. 1933. 57 P. 311-340.
- 4. Riley J. D. Contributions to the theory of functions of a bicomplex variable // Tohoku Math. J. 2nd series 5. 1953. 30, No 4. P. 132–165.
- 5. Price G. B. An introduction to multicomplex spaces and functions. New York: Marcel Dekker, 1991. 398 p.
- 6. $R\ddot{o}nn$ S. Bicomplex algebra and function theory // arXiv:math.CV/0101200.
- 7. Baxmuh A.K. Обобщение некоторых результатов теории однолистных функций на многомерные комплексные пространства // Доп. НАН України. 2011. \mathbb{N} 3. С. 7—11.
- Ketchum P. W. Analytic functions of hypercomplex variables // Trans. Amer. Math. Soc. 1928. 30, No 4. – P. 641–667.
- 9. *Мельниченко И. П., Плакса С. А.* Коммутативные алгебры и пространственные потенциальные поля. Киев: Ин-т математики НАН Украины, 2008.-230 с.
- 10. *Pukhtaievych R. P.* Monogenic functions in a three-dimensional harmonic semi-simple algebra // Зб. праць Ін-ту математики НАН України. 2013. **10**, No 4–5. C. 352–361.
- 11. Xилле Э., $\Phi uллunc$ Р. Функциональный анализ и полугруппы. Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. 829 с.
- 12. Плакса С. А., Шпаковский В. С. Конструктивное описание моногенных функций в гармонической алгебре третьего ранга // Укр. мат. журн. 2010. 62, № 8. С. 1078–1091.

Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 18.06.2013

С. А. Плакса, Р. П. Пухтаевич

Конструктивное описание моногенных функций в конечномерной полупростой коммутативной алгебре

Получено конструктивное описание моногенных функций, принимающих значения в конечномерной полупростой коммутативной алгебре, с помощью аналитических функций комплексной переменной. Доказано, что такие моногенные функции имеют производные Гато всех порядков.

S. A. Plaksa, R. P. Pukhtaievych

Constructive description of monogenic functions in a finite-dimensional semisimple commutative algebra

We obtain a constructive description of monogenic functions taking values in a finite-dimensional semisimple commutative algebra by means of analytic functions of the complex variable. We prove that the mentioned monogenic functions have the Gateaux derivatives of all orders.

€. О. Полулях

Про множини рівня псевдогармонічної функції на площині

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. В. Шарком)

Нехай T е лісом, який є об'єднанням скінченної кількості локально скінченних дерев, V_0 є множиною його вершин валентності 1. Запропоновано достатню умову того, щоб образ вкладення $\Psi \colon T \setminus V_0 \to \mathbb{R}^2$ був множиною рівня псевдогармонічної функції.

1. Означення і основний результат. Нехай $\Gamma = (V, E)$ — граф (можливо, нескінченний) з множиною вершин V і множиною ребер E.

Валентністю вершини далі називатимемо кількість ребер, інцидентних даній вершині. Будемо вважати, що ця величина для кожної вершини скінченна (такі графи називаються локально скінченними). Позначимо через V_0 множину всіх вершин Γ валентності 1.

Шляхом, що з'єднує вершини $v',v''\in V$, називається скінченна послідовність ребер $e_k=(v_{k-1},v_k),\ k=1,\ldots,n$, така, що $v'=v_0,\ v''=v_n,\ i\ e_k\neq e_l$ при $k\neq l$. Шлях називається простим, якщо $v_i\neq v_j$ при $i\neq j,\ i,j\in\{0,1,\ldots,n\}$.

На графі Γ можна природним чином задати структуру топологічного простору $\widehat{\Gamma}$ (див. [1]). Ми не будемо розрізняти граф Γ і його "топологічний носій" $\widehat{\Gamma}$.

Припустимо, що граф T є деревом (кожну пару різних вершин T можна з'єднати єдиним шляхом).

Нехай S^2 — двовимірна сфера. Зафіксуємо точку $s \in S^2$, наприклад її північний полюс. **Означення 1** (див. [1]). Неперервне відображення $\Phi \colon T \to S^2$ називається *плоским*, якщо воно відповідає таким властивостям:

- (i) $\Phi^{-1}(s) = V_0$;
- (ii) множина $\Phi(T) \bigcup \{s\}$ замкнена в S^2 ;
- (iii) відображення $\Phi|_{T\setminus V_0}\colon T\setminus V_0\to S^2$ є гомеоморфізмом на свій образ.

Означення 2 (див. [1]). Неперервне відображення $\Psi \colon T \setminus V_0 \to \mathbb{R}^2$ називається *плоским*, якщо існують такі плоске відображення $\Phi \colon T \to S^2$ і гомеоморфізм $\psi \colon \mathbb{R}^2 \to S^2 \setminus \{s\}$, що

$$\Psi = \psi^{-1} \circ \Phi|_{T \setminus V_0}.$$

Розглянемо скінченний ліс $T = T_1 \bigsqcup \cdots \bigsqcup T_n$ (диз'юнктне об'єднання скінченної кількості дерев, самі дерева можуть бути і нескінченними).

Означення 3. Неперервне відображення $\Psi \colon T \ V_0 \to \mathbb{R}^2$ називається *плоским*, якщо плоскими є всі відображення $\Psi_i = \Psi|_{T_i \setminus V_0} \colon T_i \setminus V_0 \to \mathbb{R}^2$, а також $\Psi(T_i \setminus V_0) \cap \Psi(T_j \setminus V_0) = \emptyset$ при $i,j \in \{1,\ldots,n\}, \ i \neq j$.

Означення 4 (див. [2, 3]). Функція $f: \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$ називається *псевдогармонічною в точці* $z \in \mathbb{R}^2$, якщо існують відкритий окіл U_z цієї точки і гомеоморфізм $\varphi: U_z \to \{(x,y) \in \mathbb{R}^2 \mid x^2 + y^2 < 1\}$ такі, що $\varphi(z) = 0$ і функція $f \circ \varphi^{-1}$ гармонічна і не є константою.

Функція $f: \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$ називається nceedorapmoniчною, якщо вона псевдогармонічна в кожній точці $z \in \mathbb{R}^2$.

^{© €.}О. Полулях, 2014

Зауваження 1. Легко перевірити, що функція f є псевдогармонічною в точці $z \in \mathbb{R}^2$ тоді й тільки тоді, коли можна так підібрати гомеоморфізм φ , що $f \circ \varphi^{-1}(w) = \operatorname{Re}(w^k)$ при деякому $k \in \mathbb{N}$ (див. [2]). Якщо k=1, точка z називається регулярною, інакше — критичною.

Зрозуміло, що множина критичних точок псевдогармонічної функції дискретна.

Теорема 1. Припустимо, що валентність кожної вершини скінченного локально скінченного лісу T або дорівнює 1, або є парним числом, більшим 2. Нехай $\Psi \colon T \setminus V_0 \to \mathbb{R}^2$ – плоске відображення. Тоді існує псевдогармонічна функція $f \colon \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$, для якої $\Psi(T \setminus V_0) = f^{-1}(0)$.

Для випадку гармонічних функцій структура ліній рівня вивчалася в роботах [4, 5]. Далі ми будемо позначати через $\operatorname{Int} A$, \overline{A} і $\operatorname{Fr} A$ внутрішність, замикання і межу множини A відповідно.

2. Схема доведення теореми **1.** *1.* Доведення теореми 1 для одного дерева. У роботі [1] автором був доведений аналог теореми 1 для одного дерева. А саме, справедливе таке твердження:

Нехай T — локально скінченне дерево, валентність вершин якого або дорівнює 1, або є парним числом, більшим 2. Для кожного його плоского відображення $\Psi \colon T \setminus V_0 \to \mathbb{R}^2$ існує псевдогармонічна функція $f \colon \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$ така, що $\Psi(T \setminus V_0) = f^{-1}(0)$.

Для того щоб зрозуміти ідею доведення теореми 1, зупинимося коротко на доведенні цього твердження.

Розглянемо дерево T. Нехай відображення $\Psi\colon T\setminus V_0\to\mathbb{R}^2,\,\Phi\colon T\to S^2$ і $\psi\colon\mathbb{R}^2\to S^2\setminus\{s\}$ відповідають означенню 2.

Позначимо через $\mathcal{Q} = \{Q_{\lambda}\}_{{\lambda} \in \Lambda}$ множину, елементами якої є компоненти зв'язності доповнення $\mathbb{R}^2 \setminus \Psi(T \setminus V_0)$. Назвемо множини $Q_{\lambda}, Q_{\mu} \in \mathcal{Q}, \lambda \neq \mu$, сусідніми, якщо множина $\operatorname{Fr} Q_{\lambda} \cap \operatorname{Fr} Q_{\mu}$ містить більше однієї точки.

- В [1] доведені такі властивості множини $\mathcal Q$ і її елементів.
- 1. Для кожної множини Q_{λ} в дереві T існує шлях P_{λ} (можливо, нескінченний) такий, що межа $\operatorname{Fr} Q_{\lambda}$ збігається з множиною $\Psi(P_{\lambda} \setminus V_0)$. Крім того, множина $\operatorname{Fr} \psi(Q_{\lambda}) = \Phi(P_{\lambda}) \bigcup \{s_0\}$ гомеоморфна колу.
- 2. Для кожної пари сусідніх елементів Q_{λ} , $Q_{\mu} \in \mathcal{Q}$, перетин $\operatorname{Fr} Q_{\lambda} \bigcap \operatorname{Fr} Q_{\mu}$ є зв'язною множиною. Точніше, знайдеться шлях $P_{\lambda\mu} = P_{\lambda} \bigcap P_{\mu} \subset T$ (можливо, нескінченний) такий, що $\operatorname{Fr} Q_{\lambda} \bigcap \operatorname{Fr} Q_{\mu} = \Psi(P_{\lambda\mu} \setminus V_0)$.
- 3. Якщо валентність кожної вершини дерева T або дорівнює 1, або є парним числом, то існує функція Sign: $\mathcal{Q} \to \{-1,1\}$ така, що $\operatorname{Sign}(Q_{\lambda}) \neq \operatorname{Sign}(Q_{\mu})$ для кожної пари сусідніх елементів $Q_{\lambda}, Q_{\mu} \in \mathcal{Q}$.

Нехай валентність кожної вершини дерева T або дорівнює 1, або є парним числом, більшим 2. Для побудови функції f ми скористаємося таким топологічним критерієм того, що функція є псевдогармонічною (див. [4]).

Нехай F — двовимірна поверхня, $f \colon F \to \mathbb{R}$ — функція. Позначимо через $L_c = \{z \in F \mid f(z) = c\}, \ c \in f(F)$, множину рівня функції f.

Означення 5 (див. [4]). Сім'я $\{L_c\}_{c\in f(F)}$ множин рівня функції f називається одностайно локально зв'язною в точці $z\in F$, якщо для кожного околу W точки z на F знайдеться інший окіл $W'\subset W$ точки z такий, що для будь-якого $c\in f(F)$ кожну пару точок з $L_c\cap W'$ можна з'єднати в W зв'язною підмножиною множини L_c .

Якщо сім'я $\{L_c\}_{c\in f(F)}$ одностайно локально зв'язна в кожній точці $z\in F$, кажуть, що $\{L_c\}$ одностайно локально зв'язна на F.

Теорема 2 [6]. Функція $f: F \to \mathbb{R}$ є псевдогармонічною на F тоді й лише тоді, коли виконуються такі умови:

- 1) функція f неперервна;
- 2) відображення f відкрите;
- 3) сім'я $\{L_c\}_{c\in f(F)}$ множин рівня функції f одностайно локально зв'язна на F, можливо за виключенням деякого дисконтинуума $E\subset F$.

Розглянемо верхню напівплощину $W_+ = R \times [0, +\infty)$ і координатну проекцію $\operatorname{pr}_2 \colon W_+ \to \mathbb{R}$, $\operatorname{pr}_2(x_1, x_2) = x_2$, $(x_1, x_2) \in W_+$. Очевидно, сім'я множин рівня функції $\operatorname{pr}_2 \varepsilon$ одностайно локально зв'язною на W_+ .

Легко бачити, що для кожного $Q_{\lambda} \in \mathcal{Q}$ ми можемо вибрати гомеоморфізм $h_{\lambda} \colon \overline{Q_{\lambda}} \to W_{+}$. Зрозуміло, що сім'я множин рівня функції $\widehat{f_{\lambda}} = \operatorname{pr}_{2} \circ h_{\lambda} \colon \overline{Q_{\lambda}} \to \mathbb{R}$ є одностайно локально зв'язною на $\overline{Q_{\lambda}}$, а також $\widehat{f_{\lambda}}(z) = 0$ на $\operatorname{Fr} Q_{\lambda}$ і $\widehat{f_{\lambda}}(z) > 0$ на Q_{λ} .

Означимо $f: \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$,

$$f(z) = \operatorname{Sign}(Q_{\lambda})\widehat{f_{\lambda}}(z),$$
 якщо $z \in \overline{Q_{\lambda}}.$

З властивостей \widehat{f}_{λ} випливає, що це визначення коректне і функція f неперервна. За рахунок того, що $\mathrm{Sign}(Q_{\lambda}) \neq \mathrm{Sign}(Q_{\mu})$ для кожної пари сусідніх елементів $Q_{\lambda}, Q_{\mu} \in \mathcal{Q}$, легко перевіряється відкритість f на \mathbb{R}^2 і одностайна локальна зв'язність її множин рівня всюди, крім образів вершин дерева T (а вони утворюють дискретну множину).

Отже, з теореми 2 випливає, що функція f псевдогармонічна. За побудовою виконується також рівність $f^{-1}(0) = \bigcup_{\lambda \in \Lambda} \operatorname{Fr} Q_{\lambda} = \Psi(T \setminus V_0)$.

2. Доведення для скінченного лісу. Розглянемо скінченний ліс $T = T_1 \sqcup \cdots \sqcup T_n$, валент-

2. Доведення для скінченного лісу. Розглянемо скінченний ліс $T = T_1 \bigsqcup \cdots \bigsqcup T_n$, валентність вершин якого або дорівнює 1, або є парним числом, більшим 2. Нехай відображення $\Psi \colon T \setminus V_0 \to \mathbb{R}^2$ відповідає означенню 3.

Ідея побудови функції f у цьому випадку подібна до тієї, яка була використана для одного дерева. Різниця полягає в тому, що замикання компонент доповнення до образу лісу в площині, а також їх взаємне розташування мають більш складну будову. Тому визначення функцій Sign і f вимагає додаткових зусиль.

Введемо такі позначення. Нехай $\mathcal{Q}=\{Q_{\lambda}\}_{\lambda\in\Lambda}$ є множиною всіх компонент зв'язності доповнення $\mathbb{R}^2\setminus\Psi(T\setminus V_0)$, індексованих за допомогою елементів деякої множини Λ . Для кожного $i\in\{1,\ldots,n\}$ нехай

$$Q_i = \{Q_{\lambda}\}_{{\lambda} \in \Lambda_i}, \qquad \Lambda_i = \{{\lambda} \in {\lambda} | \overline{Q_{\lambda}} \cap \Psi(T_i \setminus V_0) \neq \varnothing\}$$

є множиною тих компонент $\mathbb{R}^2 \setminus \Psi(T \setminus V_0)$, які межують з образом дерева T_i .

Нехай $\mathcal{Q}^{(i)}$ є множиною компонент доповнення $\mathbb{R}^2 \setminus \Psi(T_i \setminus V_0), i \in \{1, \dots, n\}.$

Зрозуміло, що для будь-якого $i \in \{1, \dots, n\}$ кожна множина, яка є елементом \mathcal{Q} , міститься в якійсь множині, що є елементом $\mathcal{Q}^{(i)}$. З іншого боку, справедливим є нижченаведене.

Твердження 1. Нехай $i \in \{1, ..., n\}$. Кожна множина, яка e елементом $Q^{(i)}$, містить рівно одну підмножину, що e елементом Q_i .

Наслідок 1. Для кожного $i \in \{1, ..., n\}$ існує бієктивна відповідність між множинами Q_i та $Q^{(i)}$.

Отже, ми можемо індексувати елементи $\mathcal{Q}^{(i)}$ за допомогою Λ_i . Введемо такі позначення:

$$Q^{(i)} = \{Q_{\lambda}^{(i)}\}_{\lambda \in \Lambda_i}, \qquad Q_{\lambda}^{(i)} \supset Q_{\lambda}, \qquad i \in \{1, \dots, n\}.$$

Для кожного $i=1,\ldots,n$ на множині $\mathcal{Q}^{(i)}$ визначена функція $\mathrm{Sign}^{(i)}\colon\mathcal{Q}^{(i)}\to\{-1,1\}$ така, що $\mathrm{Sign}^{(i)}(Q_{\lambda}^{(i)})\neq\mathrm{Sign}^{(i)}(Q_{\mu}^{(i)})$ для кожної пари сусідніх елементів $Q_{\lambda}^{(i)},\,Q_{\mu}^{(i)}\in\mathcal{Q}^{(i)}$ (див. вище). Означимо $\mathrm{Sign}_i\colon\mathcal{Q}_i\to\{-1,1\}$ таким чином:

$$\operatorname{Sign}_{i}(Q_{\lambda}) = \operatorname{Sign}^{(i)}(Q_{\lambda}^{(i)}) \qquad \lambda \in \Lambda_{i}.$$

Для побудови функції Sign: $\mathcal{Q} \to \{-1,1\}$ зіставимо плоскому відображенню Ψ нижчеподаний граф G.

Вершинами графа G нехай будуть такі об'єкти.

- 1. Дерева T_1, \ldots, T_n .
- 2. Елементи $Q_{\lambda} \in \mathcal{Q}$, які межують з образом більш ніж одного дерева з T. Тобто $\lambda \in \Lambda_0 = \bigcup_{i \neq j} (\Lambda_i \cap \Lambda_j)$.

Вершини Q_{λ} і T_i з'єднаємо ребром, якщо $\lambda \in \Lambda_i$ (тобто $\Psi(T_i \setminus V_0) \cap \overline{Q_{\lambda}} \neq \varnothing$).

Граф G = (V, E) є дводольним (можина його вершин розпадається в суму двох підмножин, що не перетинаються, $V = V' \bigsqcup V''$, а кінці кожного ребра мають належати до різних підмножин з цієї суми).

Лема 1. $\Gamma pa \phi G \in \partial epesom$.

Наслідок 2. Для кожної пари сусідніх елементів Q_{λ} , $Q_{\mu} \in \mathcal{Q}$ існує єдиний індекс $i \in \{1, \ldots, n\}$ такий, що Q_{λ} , $Q_{\mu} \in \mathcal{Q}_i$.

Множини $Q_{\lambda}^{(i)}, Q_{\mu}^{(i)} \in \mathcal{Q}^{(i)}$ сусідні.

Перетин $\operatorname{Fr} \hat{Q}_{\lambda} \cap \operatorname{Fr} Q_{\mu} \in \mathfrak{s}\mathfrak{s}$ 'язною множиною.

Розглянемо таку комбінаторну конструкцію.

Нехай граф $\Gamma = (V, E)$ — дводольний, $V = V' \bigsqcup V''$. Вершини $v_1, v_2 \in V$ будемо називати *сусідніми*, якщо вони з'єднані ребром, тобто $(v_1, v_2) \in E$.

Нехай $v \in V$. Позначимо через

$$N(v) = \{ w \in V \, | \, (v, w) \in E \}$$

множину всіх вершин G, що є сусідніми з v. Зрозуміло, що коли граф G дводольний, то $N(v') \subset V''$ для кожного $v' \in V'$, і навпаки, $N(v'') \subset V'$ для кожного $v'' \in V''$.

Зафіксуємо функції

$$f_v: N(v) \to \{-1, 1\}, \qquad v \in V'.$$
 (1)

Для кожного $\varepsilon\colon V'\to\{-1,1\}$ розглянемо набір функцій

$$\varphi_v^{\varepsilon} = \varepsilon(v) \cdot f_v \colon N(v) \to \{-1, 1\}, \qquad v \in V'.$$
 (2)

Скажемо, що функції $\varphi_{v_1}^{\varepsilon}$ і $\varphi_{v_2}^{\varepsilon}$ узгоджені, якщо

або
$$N(v_1) \cap N(v_2) = \varnothing;$$

або $\varphi_{v_1}^{\varepsilon}(w) = \varphi_{v_2}^{\varepsilon}(w)$ для кожної вершини $w \in N(v_1) \cap N(v_2)$.

Твердження 2. Якщо дводольний граф Γ ϵ деревом, то для довільного набору функцій (1) знайдеться відображення $\varepsilon \colon V' \to \{-1,1\}$ таке, що для кожної пари вершин v_1 , $v_2 \in V'$ функції $\varphi_{v_1}^{\varepsilon}$ і $\varphi_{v_2}^{\varepsilon}$ узгоджені.

Наслідок 3. Існує така функція ε : $\{1,\ldots,n\} \rightarrow \{-1,1\}$, що $\varepsilon(r)\operatorname{Sign}_r(Q_\lambda) = \varepsilon(s)\operatorname{Sign}_s(Q_\lambda)$, якщо $\lambda \in \Lambda_r \cap \Lambda_s$, $r,s \in \{1,\ldots,n\}$.

Лема 2. Існує відображення Sign: $\mathcal{Q} \to \{-1,1\}$ таке, що $\mathrm{Sign}(Q_\lambda) \neq \mathrm{Sign}(Q_\mu)$ для кожної пари сусідніх елементів $Q_\lambda, \ Q_\mu \in \mathcal{Q}.$

Зафіксуємо гомеоморфізм $\psi \colon \mathbb{R}^2 \to S^2 \setminus \{s\}.$

Множини $Q_{\lambda}, \ \lambda \in \Lambda$, бувають двох різних типів.

Якщо $\lambda \notin \Lambda_0$ (Q_λ межує з образом тільки одного дерева з T), то, як і раніше, множина $\mathrm{Fr}\,\psi(Q_\lambda)$ гомеоморфна колу і містить точку s. Тому множина $\overline{\psi(Q_\lambda)}$ гомеоморфна замкненому диску.

Якщо ж $\lambda \in \Lambda_0$, то можна довести, що множина $\operatorname{Fr} \psi(Q_\lambda)$ є об'єднанням скінченної кількості простих замкнених кривих, які проходять через точку s і не мають інших попарних перетинів. У цьому випадку $\overline{\psi(Q_\lambda)}$ є фактор-множиною замкненого диску по скінченній підмножині, яка лежить на його граничному колі.

Твердження 3. Для кожсного $\lambda \in \Lambda$ існує неперервна відкрита функція $\widehat{f}_{\lambda} \colon \overline{Q_{\lambda}} \to \mathbb{R}$ така, що $\widehat{f}_{\lambda}(z) = 0$ на $\operatorname{Fr} Q_{\lambda}$ і $\widehat{f}_{\lambda}(z) > 0$ на Q_{λ} , сім'я множин рівня якої є одностайно локально зв'язною всюди на $\overline{Q_{\lambda}}$, крім, можливо, скінченної підмножини області Q_{λ} . Як і раніше, означимо $f \colon \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$, $f(z) = \operatorname{Sign}(Q_{\lambda})\widehat{f}_{\lambda}(z)$, якщо $z \in \overline{Q_{\lambda}}$. З властивостей

Як і раніше, означимо $f: \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$, $f(z) = \mathrm{Sign}(Q_{\lambda}) f_{\lambda}(z)$, якщо $z \in \overline{Q_{\lambda}}$. З властивостей $\widehat{f_{\lambda}}$ випливає, що це визначення коректне і функція f неперервна. За рахунок того, що $\mathrm{Sign}(Q_{\lambda}) \neq \mathrm{Sign}(Q_{\mu})$ для кожної пари сусідніх елементів Q_{λ} , $Q_{\mu} \in \mathcal{Q}$, легко перевіряється відкритість f на \mathbb{R}^2 і одностайна локальна зв'язність її множин рівня всюди, крім дискретної множини.

Отже, з теореми 2 випливає, що функція f псевдогармонічна. За побудовою виконується також рівність $f^{-1}(0) = \bigcup_{\lambda \in \Lambda} \operatorname{Fr} Q_{\lambda} = \Psi(T \setminus V_0)$.

- 1. *Полулях Є*. Дерева як множини рівня псевдо-гармонічних функцій на площині // Укр. мат. журн. 2013. **65**, № 7. С. 975–995.
- 2. Morse M. Topological methods in the theory of functions of a complex variable. Princeton: Inst. for Adv. Study, 1947. 145 p.
- 3. Polulyakh E., Yurchuk I. On the pseudo-harmonic functions defined on a disk // Праці Інституту математики НАН України. Київ, 2009. Т. 80. 151 с.
- 4. *Шарко В. В.* Топологическая классификация функций // Доп. НАН України. 2013. № 4. С. 23–35.
- 5. Шарко В. В. Топологическая эквивалентность гармонических полиномов // Зб. праць Ін-ту математики НАН Укарїни. 2013. 7, № 1. С. 534—543.
- Tôki Y. A topological characterization of pseudo-harmonic functions // Osaka Math. J. 1951. 3, No 1. P. 101–122.

Інститут математики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 05.07.2013

Е. А. Полулях

О множествах уровня псевдогармонической функции на плоскости

Пусть T — лес, состоящий из конечного количества локально конечных деревьев, V_0 — множество его вершин валентности 1. Предложено достаточное условие того, чтобы образ вложения $\Psi \colon T \setminus V_0 \to \mathbb{R}^2$ являлся множеством уровня псевдогармонической функции.

Ye. O. Polulyakh

On level sets of a pseudoharmonic function on a plane

Let T be a forest, which consists of a finite number of locally finite trees. Let V_0 be the set of all vertices of T of degree 1. We propose a sufficient condition for the image of an embedding $\Psi \colon T \setminus V_0 \to \mathbb{R}^2$ to be a level set of a pseudoharmonic function.

А. Н. Сыровацкий

Обратная спектральная задача для самосопряженного дифференциального оператора при одномерном возмущении

(Представлено академиком НАН Украины Е. Я. Хрусловым)

Изучен случай одномерного возмущения оператора второй производной на конечном отрезке, а также решена обратная задача нахождения возмущения по заданному спектру.

1. Постановка задачи и предварительные сведения. Исследуется возмущение дифференциального самосопряженного оператора специального вида, действующего в гильбертовом пространстве. В работе решается прямая задача исследования спектра возмущенного оператора и обратная спектральная задача. Под обратной спектральной задачей понимается нахождение условий на спектры возмущенного и невозмущенного оператора для существования возмущения определенного вида, а также восстановления возмущения (возможно, неединственным образом).

Пусть L — линейный оператор в гильбертовом пространстве с плотной областью определения D(L). Рассмотрим уравнение на собственной функции оператора L

$$Ly = \lambda y$$
,

где y=y(x) принадлежит D(L), а λ — некоторый параметр. Функция, которая удовлетворяет этому уравнению и принадлежит D(L), называется собственной функцией данного оператора. Соответствующее значение λ называется собственным значением.

Рассмотрим самосопряженный дифференциальный оператор $L_0y = -y''$, действующий в гильбертовом пространстве $L^2_{(0,\pi)}$, и соответсвующую краевую задачу

$$\begin{cases}
L_0 y = \lambda^2 y, \\
y(0) = y(\pi), \\
y'(0) = y'(\pi),
\end{cases}$$
(1)

где $\lambda \in \mathbb{R}$.

Утверждение 1. Спектр оператора (1) $\sigma(L_0) = \{\lambda \in \mathbb{C} : \lambda = 2n, n \in \mathbb{Z}\}.$

Рассмотрим краевую задачу для возмущенного оператора. Пусть L — интегро-дифференциальный самосопряженный оператор в гильбертовом пространстве $L^2_{(0,\pi)}$: $Ly=-y''+(y,\phi)\phi$, где ϕ — вещественная функция из $L^2_{(0,\pi)}$, $\phi(x)=\phi(\pi-x)$. Исследуем краевую задачу

$$\begin{cases}
Ly = \lambda^2 y, \\
y(0) = y(\pi), \\
y'(0) = y'(\pi),
\end{cases}$$
(2)

где $\lambda \in \mathbb{R}$.

[©] А. Н. Сыровацкий, 2014

2. Прямая спектральная задача.

Утверждение 2. Спектр возмущенного оператора (2) совпадает с корнями уравнения

$$\lambda \sin \frac{\lambda \pi}{2} \left(\int_{0}^{\pi} \int_{\pi/2}^{x} \frac{\sin \lambda (x-t)}{\lambda} \phi_t dt \phi(x) dx - 1 \right) +$$

$$+ 2 \int_{0}^{\pi/2} \cos \lambda \left(x - \frac{\pi}{2} \right) \phi_x dx \int_{0}^{\pi/2} \cos \lambda x \phi_x dx = 0.$$
(3)

Обозначим

$$R_{\lambda} = \int_{0}^{\pi/2} e^{-i\lambda y} \int_{\pi/2}^{y} \phi_{\pi/2+y-t} \phi_{\pi/2-t} dt dy, \qquad F_{\lambda} = \int_{0}^{\pi/2} e^{i\lambda t} \phi_{t} dt.$$

Уравнение (3) примет вид

$$-2\lambda \sin \frac{\lambda \pi}{2} + \left(e^{i\frac{\lambda \pi}{2}} - e^{-i\frac{\lambda \pi}{2}}\right) \left(R_{\lambda} - R_{-\lambda}\right) + \left(F_{\lambda} + F_{-\lambda}\right) \left(e^{-i\frac{\lambda \pi}{2}}F_{\lambda} + e^{i\frac{\lambda \pi}{2}}F_{-\lambda}\right) = 0.$$

Рассмотрим функцию

$$H(\lambda) = -2\lambda \sin \frac{\lambda \pi}{2} + \left(e^{i\frac{\lambda \pi}{2}} - e^{-i\frac{\lambda \pi}{2}}\right) (R_{\lambda} - R_{-\lambda})(F_{\lambda} + F_{-\lambda}) \left(e^{-i\frac{\lambda \pi}{2}}F_{\lambda} + e^{i\frac{\lambda \pi}{2}}F_{-\lambda}\right).$$

Спектр оператора (2) суть корни функции $H(\lambda)$. Исследуем распределение корней данной функции.

Пусть функция

$$G_{\lambda} = R_{\lambda} - R_{-\lambda} + F_{\lambda}F_{-\lambda} + F_{-\lambda}^{2},\tag{4}$$

тогда

$$H(\lambda) = -2\lambda \sin \frac{\lambda \pi}{2} + e^{i\frac{\lambda \pi}{2}} G_{\lambda} + e^{-i\frac{\lambda \pi}{2}} G_{-\lambda}.$$
 (5)

Функции R_{λ} , F_{λ} — целые функции экспоненциального типа $\pi/2$. Сопряженная индикаторная диаграмма функции $G(\lambda)$ — это отрезок мнимой оси $[-i\pi/2, i\pi]$. Легко показать, что функция $H(\lambda)$ — целая функция экспоненциального типа π и принадлежит классу Картрайт (классу C) [1]. Индикатор функции $H(\lambda)$ имеет вид $h_f(\theta) = \pi |\sin \theta|$. Функция $H(\lambda)$ — четная, все ее корни вещественны.

Пусть $\{\alpha_k\}$ — корни $H(\lambda)$. Функция $H(\lambda)$ принадлежит классу Картрайт и, значит, представима в виде [1]

$$H(\lambda) = A \lim_{R \to \infty} \prod_{|\alpha_n| < R} \left(1 - \frac{\lambda^2}{\alpha_n^2} \right),$$

где

$$A = H(0) = 4 \left(\int_{0}^{\pi/2} \phi_x dx \right)^2.$$

Тогда распределение корней можно описать при помощи теоремы 1.2 [2].

Применяя данную теорему, получим условия на спектр оператора (2).

Теорема 1. Спектр оператора (2) суть корни функции $H(\lambda)$ вида (5), распределение корней которой подчинено следующим условиям:

1)
$$\lim_{R \to \infty} R^{-1} \operatorname{card} \{ \alpha_k : 0 < |\alpha_k| < R \} = 2;$$

2)
$$n(0,t) = O(t), t \rightarrow \infty;$$

3)
$$n(0, t+1) - n(0, t) = o(t), t \to \infty$$
;

4)
$$\exists b \in \mathbb{R} \{a_k\}$$
:
$$\int_{\mathbb{R}} \left[\int_{0}^{\infty} \frac{[n(b,t) - n(x,t)]}{t} dt \right]^{+} \frac{dx}{1 + x^2} < \infty;$$

5)
$$\alpha_k = -\alpha_{-k}$$
.

3. Обратная спектральная задача. Рассмотрим обратную задачу нахождения возмущения по заданному спектру.

Пусть имеется счетное множество $\sigma \subset \mathbb{R}$. Найдем условия, которым должно удовлетворять σ и возмущение $\int\limits_0^\pi \phi_x dx$, чтобы спектр оператора

$$\begin{cases} Ly = \lambda^2 y, \\ y(0) = y(\pi), \\ y'(0) = y'(\pi) \end{cases}$$

совпадал с множеством σ , где $\lambda \in \mathbb{R}$, L — самосопряженный оператор в гильбертовом пространстве $L^2_{(0,\pi)}, \, Ly = -y'' + \langle y, \phi \rangle \phi, \, \phi$ — вещественная функция из $L^2_{(0,\pi)}, \, \phi_t = \phi_{\pi-t}$.

Пусть точки множества σ удовлетворяют условию теоремы 1. Построим по точкам спектра функцию

$$H(\lambda) = A \lim_{R \to \infty} \prod_{|\alpha_n| < R} \left(1 - \frac{\lambda^2}{\alpha_n^2} \right), \tag{6}$$

где константа $A \in \mathbb{R}, A \geqslant 0$.

Из (5) следует вещественная часть

$$\operatorname{Re}\left(e^{i\frac{\lambda\pi}{2}}G_{\lambda}\right) = \frac{H(\lambda)}{2} + \lambda\sin\frac{\lambda\pi}{2}.$$

Обозначим

$$M(\lambda) = \frac{H(\lambda)}{2} + \lambda \sin \frac{\lambda \pi}{2}.$$

Пусть для функции $M(\lambda)$ выполняется условие

$$\int_{-\infty}^{\infty} |M(x)|^2 dx < \infty. \tag{7}$$

ISSN 1025-6415 Доповіді Національної академії наук України, 2014, № 1

Так как $M(\lambda)$ — целая функция экспоненциального типа π , то по теореме Винера—Пэли [3] она представима в виде $M(\lambda) = (1/\sqrt{2\pi})\int_{-\pi}^{\pi}g(t)e^{it\lambda}dt$, где $g(t)\in L^2(-\pi,\pi)$. Поэтому $M(\lambda)\in\mathbb{H}_2^+$ [4]. Тогда по теореме Титчмарша [5]

$$\operatorname{Im}\left(e^{i\frac{\lambda\pi}{2}}G_{\lambda}\right) = -\frac{1}{\pi}\operatorname{v.p.}\int_{\mathbb{R}}\frac{\frac{H(\lambda)}{2} + \lambda\sin\frac{\lambda\pi}{2}}{t - x}dt$$

и для $\forall \lambda \in \mathbb{R}$

$$e^{i\frac{\lambda\pi}{2}}G_{\lambda} = \frac{H(\lambda)}{2} + \lambda \sin\frac{\lambda\pi}{2} - \frac{i}{\pi} \text{ v.p.} \int_{\mathbb{R}} \frac{\frac{H(t)}{2} + t \sin\frac{t\pi}{2}}{t - \lambda} dt.$$
 (8)

Используя формулы Сохоцкого [6] получаем, что для $\forall \lambda \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}$

$$G_{\lambda} = \frac{e^{-i\frac{\lambda\pi}{2}}}{\pi i} \int_{\mathbb{R}} \frac{H(x)}{2} + x \sin\frac{\pi x}{2} dx.$$

Потребуем от функции $G_{\lambda} + G_{-\lambda}$ неотрицательности при вещественном аргументе. Используя (8) и четность функции $H(\lambda)$, имеем

$$G_{\lambda} + G_{-\lambda} = e^{-i\frac{\lambda\pi}{2}} \frac{H(\lambda)}{2} + e^{-i\frac{\lambda\pi}{2}} \lambda \sin\frac{\lambda\pi}{2} + \frac{e^{-i\frac{\lambda\pi}{2}}}{i\pi} \text{ v.p.} \int_{\mathbb{R}} \frac{\frac{H(t)}{2} + t \sin\frac{t\pi}{2}}{t - \lambda} dt + e^{i\frac{\lambda\pi}{2}} \frac{H(\lambda)}{2} + e^{i\frac{\lambda\pi}{2}} \lambda \sin\frac{\lambda\pi}{2} - \frac{e^{i\frac{\lambda\pi}{2}}}{i\pi} \text{ v.p.} \int_{\mathbb{R}} \frac{\frac{H(t)}{2} + t \sin\frac{t\pi}{2}}{t - \lambda} dt =$$

$$= 2\cos\frac{\lambda\pi}{2} \left(\frac{H(t)}{2} + t \sin\frac{t\pi}{2}\right) - 2\sin\frac{\lambda\pi}{2} \text{ v.p.} \int_{\mathbb{R}} \frac{H(t)}{2} + t \sin\frac{t\pi}{2} dt =$$

$$= 2\cos\frac{\lambda\pi}{2} M(\lambda) - 2\sin\frac{\lambda\pi}{2} \text{ v.p.} \int_{\mathbb{R}} \frac{M(t)}{t - \lambda} dt.$$

Таким образом, получим еще одно условие на множество σ

$$2\cos\frac{\lambda\pi}{2}M(\lambda) - 2\sin\frac{\lambda\pi}{2}\text{ v.p.} \int_{\mathbb{R}} \frac{M(t)}{t-\lambda}dt \geqslant 0.$$
 (9)

Из (4), учитывая условие неотрицательности $G_{\lambda} + G_{-\lambda}$, получаем

$$G_{\lambda} + G_{-\lambda} = R_{\lambda} - R_{-\lambda} + F_{\lambda}F_{-\lambda} + F_{-\lambda}^2 + R_{-\lambda} - R_{\lambda} + F_{-\lambda}F_{\lambda} + F_{\lambda}^2 =$$

$$= (F_{\lambda} + F_{-\lambda})^2 = 4 \left(\int_0^{\pi/2} \cos \lambda x \phi_x dx \right)^2.$$

Значит, $F_c(\lambda)=\pm(G_\lambda+G_{-\lambda})^{1/2}/2$, где $F_c(\lambda)=\int\limits_0^{\pi/2}\cos\lambda t\phi_tdt$. Из (8) при $\lambda=0$ имеем

$$G(0) = \frac{H(0)}{2} - \frac{i}{\pi} \text{ v.p.} \int_{\mathbb{R}} \frac{\frac{H(t)}{2} + t \sin \frac{t\pi}{2}}{t} dt = \frac{H(0)}{2} = \frac{A}{2},$$

поэтому

$$\left(\int_{0}^{\pi/2} \phi_x dx\right)^2 = \frac{A}{4}.$$

Таким образом, функция ϕ_x восстанавливается через обратное косинус-преобразование Фурье

$$\phi_x = \pm \widetilde{F}_c \left\{ \frac{(G_\lambda + G_{-\lambda})^{1/2}}{2} \right\} (x), \qquad \forall x \in \left[0; \frac{\pi}{2} \right]. \tag{10}$$

Доопределим функцию ϕ_x на интервале $[\pi/2;\pi]$ по симметрии

$$\phi_x = \phi_{\pi-x}, \quad \forall x \in \left[\frac{\pi}{2}; \pi\right].$$

Следует заметить, что функция ϕ_x восстанавливается неоднозначно, а с точностью до константы. Если в формуле (6) взять A=1, то функция ϕ_x восстанавливается однозначно, с точностью до знака. Таким образом, доказана теорема.

Теорема 2. Пусть имеется счетное множество $\sigma \subset \mathbb{R}$. Если точки множества удовлетворяют условиям теоремы 1 и условиям (7), (9), то существует возмущение $\langle y, \phi \rangle \phi$, где ϕ — вещественная функция из $L^2_{(0,\pi)}$, $\phi_t = \phi_{\pi-t}$ такое, что σ является спектром оператора (2). Функция ϕ_x восстанавливается однозначно, с точностью до знака по формуле (10).

- 1. Levin B. Ya. Lectures on entire functions / Transl. Math. Monogr. Vol. 150. Providence, RI: Amer. Math. Soc., 1996. 248 p.
- 2. Favorov S. Yu. Zero sets of exponential type entire functions with some additional properties on the real axis // Algebra a Analiz. 2008. 20, Is. 1. P. 138–145.
- 3. $\ensuremath{\mathit{Левин}}$ Б. Я. Распределение корней целых функций. Москва: ГИТТЛ, 1956. 632 с.
- 4. Ахиезер Н. И. Лекции об интегральных преобразованиях. Харьков: Выща шк., 1984. 122 с.
- 5. Нуссенцвейг Х. М. Причинность и дисперсионные соотношения. Москва: Мир, 1976. 462 с.
- 6. *Гахов Ф. Д.* Краевые задачи. 3-е изд. Москва: Наука, 1977. 640 с.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

Поступило в редакцию 27.05.2013

О. М. Сировацький

Обернена спектральна задача для самоспряженого диференційного оператора при одновимірному збуренні

Вивчено випадок одновимірного збурення оператора другої похідної на кінцевому відрізку, а також вирішена обернена задача знаходження збурення по заданому спектру.

A. N. Syrovatsky

The inverse spectral task for a self-adjoint differential operator at a one-dimensional perturbation

The case of a one-dimensional perturbation of the operator of flexon on a finite interval is studied. The inverse task of finding a perturbation by the given spectrum is solved.

Член-корреспондент НАН Украины Ю.Ю. Трохимчук

Счетная кратность и категория

Доказано, что непрерывное отображение конечномерных многообразий обладает точками локального гомеоморфизма, если для некоторого множества его значений не первой категории его кратность не более, чем счетна.

Известно [1], что открытое счетно-кратное отображение локально компактного хаусдорфова пространства в метрическое обладает плотным множеством точек локального гомеоморфизма. В случае многообразий одинаковой размерности предположение об открытости отображения оказывается излишним; более того, при этом можно предполагать счетную кратность лишь для точек некоторого резидуального подмножества в образе [2].

Так вот для существования точек локального гомеоморфизма вообще оказалось достаточным требовать этой счетной кратности для точек некоторого подмножества не первой категории.

Целью настоящей работы и является доказательство этого утверждения.

Напомним основные сведения о понятии локальной степени непрерывного нульмерного отображения $f: D \to \mathbb{R}^n$, где D — область n-мерного эвклидова пространства [3].

Итак, по условию, для произвольной точки $x \in D$ $F_x = f^{-1}f(x)$ есть (замкнутое в D) нульмерное множество: $\dim F_x = 0$; выберем в некоторой ε -окрестности точки \underline{x} определенную открыто-компактную часть $Q^{(\varepsilon)} \subset \underline{F_x}$, содержащую \underline{x} , и построим открытый полиэдр $P^{(\varepsilon)}$, содержащий $P^{(\varepsilon)}$ и такой, что $P^{(\varepsilon)} \cap F_x = Q^{(\varepsilon)}$. Коэффициент зацепления $\mathfrak{v}\{f(\partial \overline{P}^{\varepsilon}), f(x)\}$ мы будем для кратности называть (не совсем однозначно) ε -степенью отображения f в точке $x \in D$ и обозначим через

$$\gamma(Q_x^{(\varepsilon)}, f, f(x)) = \gamma(\overline{P}^{(\varepsilon)}, f, f(x)) = \gamma_{\varepsilon}(x).$$

Если при этом найдется такое $\varepsilon(x) > 0$, что при $0 < \varepsilon < \varepsilon(x)$ ε -степень не зависит от ε : $\gamma_{\varepsilon}(x) = \gamma(x)$ (т. е. при любом выборе открыто-компактной порции $Q_x \subset F_x$ в $\varepsilon(x)$ -окрестности x), то $\gamma(x)$ назовем степенью отображения f в точке x.

Приведем некоторые утверждения об этом понятии, часть из которых доказана в [3].

Лемма 1. Пусть $f: D \to \mathbb{R}^n$ — непрерывное нульмерное отображение. Множество $E(\gamma_0) \subset D$ всех точек, в которых существует локальная степень $\gamma(x)$ и $\gamma(x) = \gamma_0$, есть множество типа F_{σ} .

Доказательство. Обозначим через E_p $(p=1,2,\ldots)$ множество всех точек $x\in D$, в которых ε -степень $\gamma_\varepsilon(x)$ стабилизируется при $\varepsilon\leqslant 1/p$; покажем, что E_p замкнуто. Пусть $x_k\in E_p$ $(k=1,2,\ldots)$ и $x_k\to x_0\in D$, а $U(x_k)$ и $U(x_0)-1/p$ -окрестности. Возьмем произвольную полиэдральную окрестность $P< U(x_0)$ точки x_0 , отделяющую от $f^{-1}f(x_0)$ открыто-компактную порцию Q_{x_0} . В каждой из окрестностей $U(x_k)$ возьмем полиэдр P_k , полученный параллельным переносом из P и расположенный относительно x_k так же, как

[©] Ю. Ю. Трохимчук, 2014

и P относительно x_0 . Начиная с некоторого \underline{k} множества $P_k \cap f^{-1}f(x_k)$ и $P \cap f^{-1}f(x_0)$ попадут внутрь пересечения $P_k \cap P$, а потому (для этих \underline{k})

$$\gamma(P, f, f(x_0)) = \gamma(P_k, f, f(x_k)) = \gamma_0.$$

Итак, $x_0 \in E_p$. Очевидное равенство $E(\gamma_0) = \bigcup_p E_p$ доказывает утверждение леммы.

Прямым следствием ее является следующая лемма:

Лемма 2. Множество E всех точек, в которых существует локальная степень, есть множество типа F_{σ} . Более точно: E представимо в виде объединения $E = \bigcup_{m} F_{m}$, где F_{m} замкнуто и $\gamma(x) = \gamma_{m} = \mathrm{const}$ в кажедой точке $x \in F_{m}$.

Отметим лишь, что для различных \underline{m} значения γ_m могут совпадать.

Лемма 3. Для того чтобы локальная степень $\gamma(x_0)$ существовала в точке $x_0 \in D$, необходимо и достаточно, чтобы для некоторой окрестности $U(x_0)$ в каждой точке $x' \in f^{-1}f(x_0) \cap (U \setminus x_0)$ степень $\gamma(x')$ существовала и равнялась нулю.

Далее, имеет место очень важная теорема [3].

Теорема І. Пусть $f: D \to \mathbb{R}^n$ — непрерывное нульмерное отображение. Тогда множество $\varepsilon(0)$ тех точек $x \in D$, в которых существует степень $\gamma(x)$, причем $\gamma(x) = 0$, всегда первой категории в D.

Докажем следующее утверждение:

Теорема II. Если в области $d \subset D$ в каждой точке $x \in d$ существует локальная степень $\gamma(x)$ и она постоянна: $\gamma(x) = \text{const}$, то эта постоянная равна либо +1, либо -1 и отображение $f|_d$ есть локальный гомеоморфизм.

Доказательство. Прежде всего, отображение $f|_d$ открыто [3].

Обозначим через C_p множество тех $x \in D$, для которых все точки x', удовлетворяющие равенству f(x') = f(x), удалены не меньше чем на 1/p: $|f(x') - f(x)| \ge 1/p$; легко видеть, что каждое C_p замкнуто.

Из условия нашей теоремы, а также в силу леммы 3, для любой точки $x \in d$ найдется окрестность $U_{\varepsilon}(x)$, которая не содержит точек с $\gamma = 0$, а это означает, что $x \in C_p$ при некотором $p \geqslant 1$. Другими словами, $d = \bigcup_p C_p$. Значит, найдется подобласть $D' \subset D$, которая совпадает с некоторым C_p . В любой подобласти $d \subset D'$ диаметра < 1/(2p) отображение $f|_d$ будет взаимно однозначным, т. е. гомеоморфизмом и, значит, всюду в $d \gamma(x) = \pm 1$. Но тогда, по условию теоремы о постоянстве $\gamma(x)$, и следует ее утверждение.

Основной для нас здесь является следующая теорема:

Теорема. Пусть отображение $f: D \to \mathbb{R}^n$ непрерывно и нульмерно; если множество $\mathbb{H} \subset \mathbb{R}^n$ не первой категории и прообразы $f^{-1}(y)$ точек $y \in H$ не более чем счетны, то в области D найдется открытое множество точек локального гомеоморфизма.

Доказательство. Возьмем замыкание \overline{H} и его открытое ядро $\Delta = \operatorname{int} \overline{H}$. Рассмотрим те же множества C_p , что и выше, и докажем, что $(\underset{p}{U} C_p) \cap f^{-1}(\Delta)$ всюду плотно в $f^{-1}(\Delta)$ и не первой категории.

Прежде всего, легко видеть, что все C_p не могут быть нигде не плотными в $f^{-1}(\Delta)$. Предположим противное. Каждое C_p можно покрыть конечным числом кругов радиуса 1/(2p); каждая порция C_p в таком круге отображается гомеоморфно в \mathbb{R}^n и если все C_p нигде не плотны, то образ объединения $\bigcup_p C_p$, содержащий множество H, был бы первой категории, чего нет по условию.

Отсюда следует, что множество $E \subset f^{-1}(\Delta)$ тех точек, где существует локальная степень, также не первой категории.

По лемме 2 имеем

$$E = \underset{m}{U}(F_m \cap f^{-1}(\Delta)).$$

Так как слева здесь — множество не первой категории, то на некотором шаре $d \subset f^{-1}(\Delta)$ одно из множеств $F_m \cap f^{-1}(\Delta)$ будет всюду плотным; из замкнутости последнего получим: $(F_m \cap \overline{f^{-1}(\Delta)}) \supset d$, т. е. $\gamma(x) = \text{const} \neq 0$ (последнее неравенство — в силу теоремы I).

А теорема II утверждает теперь, что $\gamma(x) = \pm 1$ и на открытом ядре из $F_m \cap \overline{f^{-1}(\Delta)}$ отображение f является локальным гомеоморфизмом.

Этим наша основная теорема и доказана. Конечно, из нее следует и приведенное выше утверждение с резидуальными подмножествами, но которое было доказано совершенно другим путем и основанной на знаковой, но полузабытой общей теореме Н. Н. Лузина о существовании неявных функций [4].

Приведем некоторые примеры.

Пусть E_1 и E_2 , $E_1\bigcup E_1\equiv [0,1]=I$ всюду плотны в I и каждое — всюду положительной меры. Рассмотрим функцию

$$g(x) = \begin{cases} +1 & \text{Ha} \quad E_1, \\ -1 & \text{Ha} \quad E_2. \end{cases}$$

Тогда $f(x) = \int\limits_0^x g(t)dt$ является липшицевой нигде не монотонной на I функцией. Из приведенных выше теорем следует, что для резидуального подмножества на [m,M] $(m-\min$, а $M-\max$ на I) уровни функции f несчетны; но это подмножество, кстати, самомеры нуль: в силу свойства T_1 Банаха для функций с ограниченной вариацией. Повернув оси координат Oxy на угол $\pi/4$, мы превратим график функции в график строго монотонной сингулярной функции (т. е. у которой производная равна нулю почти всюду); окончательно в результате получим такое утверждение:

Если $\varphi(x)$, $x \in I(\varphi(0) = 0, \varphi(1) = 1)$, есть строго возрастающая сингулярная функция, то семейство прямых y = x + a для значений a из некоторого резидуального подмножества из $[\alpha, \beta]$ пересекает график $y = \varphi(x)$ по несчетному множеству.

Коснемся еще случая конечной кратности. Итак, пусть, как и ранее, $f\colon D\to \mathbb{R}^n$ — непрерывное нульмерное отображение, множество $H\subset \mathbb{R}^n$ — не первой категории и такое, что прообразы $f^{-1}(y)$ точек $y\in H$ конечны. Мы докажем, что существует шар $V\subset \mathbb{R}^n$ такой, что полный прообраз его $f^{-1}(v)$ состоит из конечного числа компонент, в каждой из которых отображение f является гомеоморфизмом.

Обозначим через H_{mp} $(m,p=1,2,\ldots)$ полные прообразы точек $y\in H$, состоящие из не менее чем из \underline{m} точек в D, попарные расстояния между которыми $\geqslant 1/p$; прообразы могут быть и бесконечными, но должны найтись \underline{m} изолированных точек в $f^{-1}(y)$ с попарными расстояниями $\geqslant 1/p$. Легко видеть, что каждое H_{mp} замкнуто в D, а все семейство $\{H_{mp}\}$ полунепрерывно сверху.

Так как H не первой категории, то int \overline{H} есть открытое множество в \mathbb{R}^n ; по известной теореме [5] найдется точка $y_0 \in H$ полной непрерывности семейства замкнутых множеств

 $f(H_{mp} \cap H) \subset H$. Прообраз $f^{-1}(y_0)$ состоит из конечного числа m_0 точек, поэтому для некоторой окрестности $V(y_0)$ полный прообраз $f^{-1}(v)$ также состоит из m_0 компонент.

Так как $\bigcup_{m,p} f(H_{mp}) \cap H$) = H, то найдется окрестность $V_0(y_0) \subset V(y_0)$, в которой одно из $f(H_{mp})$ ($m \leqslant m_0$) плотно. Взяв полный прообраз достаточно малой такой окрестности, чтобы каждая компонента его была диаметра, меньшего 1/(2p), мы и достигнем того, к чему стремились: ведь в каждой из компонент точки H_{mp} дают точки взаимной однозначности [3].

- 1. Александров П. С. О счетно-кратных открытых отображениях // Докл. АН СССР. − 1936. − № 4. − С. 283–288.
- 2. *Трохимчук Ю. Ю.*, *Сафонов В. М.* О множестве второй категории счетных уровней непрерывных отображений // Зб. праць Ін-ту математики НАН України. 2013. **10**, № 4–5. С. 526–531.
- 3. *Трохимчук Ю. Ю.* Дифференцирование, внутренние отображения и критерии аналитичности. Киев: Ин-т математики НАН Украины, 2007. 539 с.
- 4. Лузин Н.Н. Лекции об аналитических множествах и их приложениях. Москва, 1970. 328 с.
- 5. *Куратовский К. К.* Топология. Т. 1. Москва: Мир, 1966. 594 с.

Институт математики НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 09.08.2013

Член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Трохимчук

Зчисленна кратність і категорія

Доведено, що неперервне відображення скінченновимірних многовидів має точки локального гомеоморфізму, якщо для деякої множини його значень не першої категорії його кратність не більш, ніж зчисленна.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. Yu. Trokhimchuk

Countable multiplicity and category

For a continuous mapping of finite-dimensional manifolds, it is proved that it has points of a local homeomorphism if, for some set of its image-points not of the first category, its multiplicity is at most countable.



ІНФОРМАТИКА ТА КІБЕРНЕТИКА

УДК 681.142

В. М. Заяць

Два підходи до побудови оптимальних числових методів другого порядку та їх застосування до аналізу нелінійних систем коливної природи

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. В. Грициком)

Запропоновано ітераційний та прямий підходи до мінімізації похибки дискретизації числових методів другого порядку. Ітераційний підхід грунтується на модифікації методу трапецій і встановленні моменту часу, коли внески явного і неявного методів Ейлера мають однаковий внесок до поправки для наступної точки дискретизації динамічної системи. При комбінуванні отриманої формули з методом трапеції показано можливість побудови оптимального за точністю числового методу. Прямий підхід грунтується на встановленні моменту часу, коли дотичні, проведені до сусідніх точок дискретизації неперервної системи, перетинаються, що забезпечує нульову похибку дискретизації. Підтверджено доцільність їх застосування до аналізу нелінійних динамічних систем коливної природи з малим коефіцієнтом загасання, тривалими перехідними процесами та високою добротністю.

Для аналізу складних процесів і явищ у динамічних нелінійних системах коливної природи, що описуються системою неперервних диференційних рівнянь, поданих у нормальній формі Коші

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

де $\mathbf{x}-\mathbf{N}$ -мірний вектор змінних стану; $\mathbf{f}-\mathbf{N}$ -мірна нелінійна вектор-функція, яка описує динаміку фазових траєкторій системи, застосовують чисельні 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 \mathbf{A} -стійкості [8–10]. У протилежному випадку наявність незначної локальної похибки обчислень, 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, 9]. Третя

вимога — простота реалізації алгоритму обчислень та мінімальні технічні та часові затрати для досягнення заданої точності.

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, використовують методи не вище другого порядку складності або їх комбінації. Зокрема, часто застосовується метод трапецій [6–8]. Різницева формула цього методу має вигляд:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{h}{2}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \tag{1}$$

Ця формула є комбінацією двох методів: на першій половині кроку дискретизації застосовується явний метод Ейлера, а на другій — 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 А-стійкості, що підтверджено розрахунком генераторних схем з високою добротністю та тривалими перехідними процесами. Однак похибка дискретизації змінних має від'ємний знак і істотно залежить від крутизни характеристики фазових траєкторій, що описують систему, і може перевищувати віддаль між двома точками дискретизації у кілька разів.

Спосіб мінімізації похибки дискретизації. У роботі [7] запропоновано враховувати поправки для наступної точки дискретизації не на середині кроку h, а в той момент часу, коли внески явного і неявного методів Ейлера є еквівалентними. З цією метою різницеву формулу (1) подано у формі, що запропонував Лінігер-Уілаббі:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + h(1-\mu)\mathbf{f}_n + h\mu\mathbf{f}_{n+1},\tag{2}$$

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), отримаємо значення параметра μ , при якому явний і неявний методи Ейлера вносять однаковий внесок у поправку до значення \mathbf{x}_n :

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

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

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

Геометричну ілюстрацію запропонованого способу зменшення похибки дискретизації проілюстровано 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 отримаємо метод трапеції; в точці B маємо пропонований метод, який зрівноважує внески методів Ейлера; в точці A отримується оптимальна комбінація, яка відповідає точці перетину дотичних до \mathbf{x}_n та \mathbf{x}_{n+1} точок дискретизації.

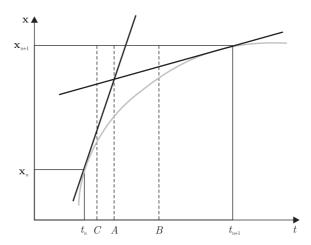


Рис. 1. Геометрична інтерпретація ітераційного та прямого підходів до мінімізації похибки дискретизації

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

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

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.

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 зменшити величину похибки. Застосовуючи на першій половині кроку формулу (4), а на другій — формулу (1), отримуємо різницеву формулу

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{h\mathbf{f}_n\mathbf{f}_{n+1}}{(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{h}{4}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}), \tag{5}$$

яку назвемо різницевою комбінацією першого роду (K1P). Похибка дискретизації при використанні (5) до консервативної системи виявилася у два рази меншою, порівняно з методом (4), і протилежною за знаком відносно методу трапеції. Тепер після усереднення (1) і (5) отримуємо різницеву комбінацію другого роду (K2P):

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{h\mathbf{f}_n\mathbf{f}_{n+1}}{2(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{3h}{8}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \tag{6}$$

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):

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{3h\mathbf{f}_n\mathbf{f}_{n+1}}{4(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{5h}{16}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \tag{7}$$

ISSN 1025-6415 — Доповіді Національної академії наук України, 2014, № 1

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.

Оптимальна комбінація для мінімізації похибки дискретизації. Запропоновані комбінації різницевих схем побудовано таким чином, що в комбінаціях непарного роду (К1Р, К3Р) більш значним є внесок другого члена в отриманих формулах, 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):

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{5h\mathbf{f}_n\mathbf{f}_{n+1}}{8(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{11h}{32}(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \tag{8}$$

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

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{a_k h \mathbf{f}_n \mathbf{f}_{n+1}}{(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + a_{k+1} h (\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}), \tag{9}$$

де

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

Очевидно, з ростом k величини коефіцієнтів a_k і a_{k+1} зменшуються, що приводить до зменшення похибки дискретизації. При цьому похибка дискритизації будь-якої k-ї комбінації може бути обчислена за формулою

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

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

З метою 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:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{2h\mathbf{f}_n\mathbf{f}_{n+1}}{3(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{1}{3}h(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1}). \tag{11}$$

Висновок про відсутність похибки дискретизації різницевої схеми (11) випливає з формули (10), якщо в ній спрямувати k до безмежності. Недолік методу (11) в тому, що він потребує виконання в два рази більшої кількості арифметичних операцій порівняно з (4) і більше, ніж в три рази порівняно з (1).

Безпосередній пошук оптимальної комбінації. Щоб безпосередньо одержати аналітичний вираз, для якого похибка дискретизації в першому наближені відсутня, знайдемо координати точки A (рис. 1), що відповідають перетину дотичних

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0^n + \mathbf{f}_n t \qquad i \qquad \mathbf{x} = \mathbf{x}_0^{n+1} + \mathbf{f}_{n+1} t,$$

проведених в двох сусідніх n і n+1 точках дискретизації. Прирівнявши праві частини в останніх двох рівняннях, отримуємо

$$t = \frac{\mathbf{x}_0^{n+1} - \mathbf{x}_0^n}{\mathbf{f}_n - \mathbf{f}_{n+1}},\tag{12}$$

де

$$\mathbf{x}_0^n = \mathbf{x}_n - nh\mathbf{f}_n$$
 i $\mathbf{x}_0^{n+1} = \mathbf{x}_{n+1} - (n+1)h\mathbf{f}_{n+1}$,

що видно з рис. 1. З іншого боку, моменту перетину дотичних відповідає значення

$$t = h(n + \mu). \tag{13}$$

Прирівнявши праві частини рівнянь (12) і (13), знаходимо значення параметра μ , при виборі якого внески явного і неявного методу Ейлера забезпечують потрапляння фазової точки з n в n+1 точку дискретизації:

$$\mu = \frac{\mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_n}{(\mathbf{f}_n - \mathbf{f}_{n+1})} + \frac{h\mathbf{f}_{n+1}}{\mathbf{f}_n - \mathbf{f}_{n+1}}.$$
(14)

Підставивши значення μ з (14) у формулу (2), отримуємо оптимальну комбінацію числового методу другого порядку, для якої похибка дискретизації відсутня:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{h}{2}(\mathbf{f}_n + h\mathbf{f}_{n+1}). \tag{15}$$

За алгоритмічною складністю метод (15) простіший за (4) і незначно поступається методу (1), забезпечуючи при цьому мінімальну похибку обчислень, пов'язану лише з точністю подання чисел у середовищі обчислень.

Зазначимо, що всі одержані різницеві формули (5)–(9), (11), (15) для дискретизації неперервних систем мають властивість **A**-стійкості, що унеможливлює нагромадження 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., Герасымив 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 дискретной 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. Заяц В. М. Ускоренный поиск установившихся режимов в высокочастотных автогенераторах с длительными переходными процессами // Изв. вузов. Радиоэлектроника. 1993. № 3. С. 26–32.
- 7. Заяць В. М. Побудова комбінованих різницевих методів другого порядку // Зб. праць наук. техн. конф. "Обчислювальні методи і системи перетворення інформації". Львів, 7–8 жовтня 2011. Φ МІ НАНУ. 2011. С. 34–36.

- 8. $\ensuremath{\mathit{Петренко}}$ А. І. Числові методи в інформатиці. Київ: В-во ВНV, 1999. 450 с.
- 9. $\it Cамойленко A. M.$, $\it Ponmo H. U.$ Численно-аналитические методы исследования периодических решений. Київ: Вища шк., 1976. 180 с.
- 10. 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 27.05.2013

В. М. Заяць

Два подхода к построению оптимальных численных методов второго порядка и их применение к анализу нелинейных систем колебательной природы

Предложены итерационный и прямой подходы к минимизации погрешности дискретизации численных методов второго порядка. Итерационный подход основан на модификации метода трапеций и установлении момента времени, когда явный и неявный методы Эйлера имеют одинаковый вклад в поправки для следующей точки дискретизации динамической системы. При комбинировании полученной формулы с методом трапеции показана возможность построения оптимального по точности численного метода. Прямой подход основывается на установленнии момента времени, когда касательные, проведенные в соседние точки дискретизации непрерывной системы, пересекаются, что обеспечивает нулевую погрешность дискретизации. Подтверждена целесообразность их применения к анализу нелинейных динамических систем колеблющейся природы с малым коэффициентом затухания, длительными переходными процессами и высокой добротностью.

V. M. Zayats

Two approaches to the construction of optimal second-order numerical methods and their application to the analysis of oscillatory nonlinear systems

Iterative and direct approaches to the minimization of errors at a discretization of second-order numerical methods are proposed. The iterative approach is based on a modification of the method of trapezoids and setting the time when the explicit and implicit Euler methods give the same contribution to the amendment to the next discretization point of a dynamical system. Combining the derived formula with the method of trapezoids, the possibility of constructing the optimal precision numerical method is shown. The direct approach is based on determining a time when the tangents drawn to the nearby points of discretization of the continuous system intersect, which provides the zero error of a discretization. The expediency of their application to the analysis of nonlinear dynamical oscillatory systems with a low coefficient of attenuation, long transients, and high power is confirmed.

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

Об одном классе интегральных функционалов с неизвестной областью интегрирования

Исследуется потенциально-вихревое течение со свободной границей. Эта задача имеет вариационную природу и эквивалентна проблеме минимума интегрального функционала с неизвестной областью интегрирования. Доказано существование классического решения в нелинейной краевой задаче.

Постановка задачи. Обозначим через D область, ограниченную снизу отрезком $A=(0\leqslant$ $\leqslant x \leqslant a, \ y = 0$), сверху — кривой $P \colon y = g(x), \ 0 \leqslant x \leqslant a$, где $g(0) = b_1, \ g(a) = b_2, \ b_1 \leqslant b_2$, а g(x) — аналитическая, монотонно возрастающая функция при $x \in [0, a]$, причем g'(0) = 0, g'(a) = 0. Боковую часть границы области D, состоящую из вертикалей, обозначим через $Q_1 = (x = 0, \ 0 \leqslant y \leqslant b_1)$ и $Q_2 = (x = a, \ 0 \leqslant y \leqslant b_2)$. Пусть γ — жорданова дуга в D, концы которой лежат на вертикалях Q_1 и Q_2 , причем все точки γ , включая и концы, расположены ниже кривой P. Кривая γ разбивает область D на две односвязные области G_{γ} : находящуюся выше γ и Ω_{γ} . Такие дуги γ будем называть допустимыми. Концы γ разбивают вертикали Q_1 и Q_2 на два открытых множества: R_1 — боковую часть границы области G_γ и R_2 — боковую часть границы области Ω_{γ} .

Рассматривается задача. Требуется определить функции тока $\psi_1(x,y)$, $\psi_2(x,y)$ и свободную границу γ по следующим условиям:

$$\Delta \psi_1 = \omega, \qquad (x, y) \in G_\gamma, \tag{1}$$

$$\psi_{1x} = 0, \quad (x,y) \in R_1; \quad \psi_1 = C, \quad (x,y) \in P; \quad \psi_2 = 1, \quad (x,y) \in \gamma;$$
 (2)

$$\Delta \psi_2 = 0, \qquad (x, y) \in \Omega_\gamma, \tag{3}$$

$$\Delta \psi_2 = 0,$$
 $(x, y) \in \Omega_{\gamma},$ (3)
 $\psi_{2x} = 0,$ $(x, y) \in R_2;$ $\psi_2 = 0,$ $(x, y) \in A;$ $\psi_2 = 1,$ $(x, y) \in \gamma,$ (4)

$$|\nabla \psi_1| = |\nabla \psi_2|, \qquad (x, y) \in \gamma, \tag{5}$$

здесь $\omega = \mathrm{const} > 0$, а $C = \mathrm{const} > 1$. Ранее в работах [1] и [2] отдельно изучались случаи потенциального и вихревого течения, когда на свободной границе задавалось условие Бернулли в виде неравенства.

Вариационная постановка задачи. Рассмотрим функционал

$$Y(\psi_1, \psi_2, \gamma) = \iint_{G_{\gamma}} [|\nabla \psi_1|^2 + 2\omega(\psi_1 - 1)] dxdy + \iint_{\Omega_{\gamma}} |\nabla \psi_2|^2 dxdy$$
 (6)

на множестве U допустимых троек (ψ_1, ψ_2, γ) , обладающих следующими свойствами: γ допустимая дуга; функция $\psi_1(x,y)$ определена и непрерывна в замыкании области G_{γ} , непрерывно дифференцируема в G_{γ} , равна единице на γ и постоянной C при $(x,y) \in P$; функция $\psi_2(x,y)$ определена и непрерывна в замыкании области Ω_{γ} , непрерывно дифференцируема в Ω_{γ} , равна единице на γ и нулю при $(x,y) \in A$, причем $Y(\psi_1,\psi_2,\gamma) < \infty$.

[©] А.И. Шевченко, А.С. Миненко, 2014

Лемма. Пусть тройка (ψ_1, ψ_2, γ) является классическим решением задачи (1)–(5). Тогда эта тройка будет стационарной для функционала (6) на множестве U. Обратно, каждая стационарная тройка (ψ_1, ψ_2, γ) функционала (6) на множестве U, где γ — достаточно гладкая кривая, является решением задачи (1)–(5).

Лемма позволяет свести разрешимость нелинейной задачи (1)–(5) к проблеме минимума функционала (6) на множестве U.

Теорема существования. Пусть d — точная нижняя грань функционала (6) на множестве U и $(\psi_{1n}, \psi_{2n}, G_n, \Omega_n)$ — минимизирующая последовательность. Можно считать, что G_n и Ω_n , имеющие свободную границу γ_n , которые задаются уравнениями вида $x_n = x_n(t)$, $y_n = y_n(t), \ 0 \leqslant t \leqslant T$, а в качестве функций ψ_{1n} и ψ_{2n} берутся решения задач (1), (2) и (3), (4) соответственно в областях G_n и Ω_n . Далее, в системе координат (ξ, n) , повернутой относительно системы (x,y) на угол $\pi/4$ против часовой стрелки, кривые γ_n задаются явным уравнением $\eta_n = \eta_n(\xi)$. Каждая из функций $\eta_n(\xi)$ равномерно ограничена и удовлетворяет условию Липшица с константой, равной единице. Кроме того, рассматривая концы кривых $\gamma_n - (0, \lambda_n)$ и (a, β_n) , лежащих на вертикалях Q_1 и Q_2 , устанавливается, что из числовых последовательностей $\{\lambda_n\}$ и $\{\beta_n\}$ можно извлечь последовательности, сходящиеся к некоторым числам λ_0 и β_0 так, что $(0,\lambda_0)\in Q_1$, а $(a,\beta_0)\in Q_2$. Следовательно, из последовательности γ_n можно выделить последовательность, сходящуюся равномерно к некоторой предельной кривой γ . Очевидно, что γ является монотонной кривой. Предельная кривая γ не обязательно является допустимой, так как может содержать общие отрезки с вертикалями Q_1 и Q_2 . Однако кривая γ не может частично совпадать с отрезком Aили кривой P. Предположим противное. Пусть, например, γ содержит отрезок $[0, a_1] \in A$. Тогда для любого $\varepsilon > 0$ выберем такой номер $N(\varepsilon)$, что при всех $n > N(\varepsilon)$ множество $B_n = \{(x,y) \in \Omega_n, \ 0 \leqslant x \leqslant a_1\}$ полностью содержится в $T_{\varepsilon} = \{(x,y) \colon 0 \leqslant x \leqslant a_1, \ 0 \leqslant y \leqslant \varepsilon\}.$ Доопределим теперь функцию $\psi_{2n}(x,y)$ единицей в T_{ε} . Почти для всех $x \in [0,a_1]$ имеем

$$\int_{0}^{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial y} \psi_{2n}(x,y) \, dy = \psi_{2n}(x,\varepsilon) - \psi_{2n}(x,0) = 1.$$

Отсюда при использовании неравенства Гельдера следует

$$Y(\psi_{1n}, \psi_{2n}, \gamma_n) \geqslant \iint\limits_{B_n} |\nabla \psi_{2n}|^2 dx dy \geqslant \frac{1}{\varepsilon} \left(\iint\limits_{T_\varepsilon} \frac{\partial}{\partial y} \psi_{2n} dx dy \right)^2 \underset{n \to \infty}{\longrightarrow} \infty.$$

Из полученного противоречия вытекает необходимое утверждение. Аналогичным образом доказывается, что γ не может частично совпадать с P.

Установим теперь компактность последовательностей $\{\psi_{1n}\}$ и $\{\psi_{2n}\}$. Для этого необходимо учесть, что функции ψ_{2n} являются гармоническими в Ω_n , а для функций ψ_{1n} справедливо представление $\psi_{1n}=\xi_n+\omega y^2/2$, где $\xi(x,y)$ — функции гармонические в G_n , удовлетворяющие граничным условиям $\xi_{nx}=0$, $(x,y)\in R_1$; $\xi_n=1-\omega y^2/2$, $(x,y)\in \gamma_n$; $\xi_n=C-\omega g^2$, $(x,y)\in P$. Далее, последовательности $\{\psi_{1n}\}$ и $\{\psi_{2n}\}$ равномерно ограничены и не превосходят величины C>1, причем $\psi_{2n}\geqslant 0$ в Ω_n , а $\psi_{1n}\geqslant 0$ в G_n , если выполняется следующее условие:

$$1 - \frac{\omega b_2^2}{2} > 0. (7)$$

Следовательно, по известному свойству гармонических функций из указанных последовательностей можно извлечь последовательности, равномерно сходящиеся с производными любых порядков в $\overline{G_0}$ и $\overline{\Omega_0}$, где $\overline{G_0}$ и $\overline{\Omega_0}$ — произвольные замкнутые подмножества множеств G_γ и Ω_γ , не содержащие точек свободной границы γ . Отсюда будет следовать, что предельные функции $\psi_1(x,y)$ и $\psi_2(x,y)$ будут решениями уравнений (1) и (3) соответственно в G_γ и Ω_γ . Кроме того, функции ψ_{1n} и ψ_{2n} гармонически продолжаемы через те участки вертикалей Q_1 и Q_2 , где выполняются условия $\psi_{1nx}=0$ и $\psi_{2nx}=0$. Поэтому получим выполнимость первых граничных условий в (2) и (4) для функций ψ_1 и ψ_2 . Далее, имеем $\psi_2=0$ при $(x,y)\in A$, так как ψ_{2n} сходится равномерно к ψ_2 на отрезке A. Аналогично получим также, что $\psi_1=C$ при $(x,y)\in P$, включая и концы кривой P. Используя барьерные функции, получим также $\psi_1=\psi_2=1$ при $(x,y)\in \gamma$.

Предположим теперь, что γ совпадает с Q_1 вдоль участка $B=\{x=0,\ 0\leqslant y\leqslant y_1\}.$ Тогда, с одной стороны, можно предположить, что $\psi_2(0,y)=1$ при $0\leqslant y\leqslant y_1$. Следовательно, получим $\psi_{2y}(0,y)=0$ и $\psi_{2x}(0,y)=0$ при $0\leqslant y\leqslant y_1$. Поэтому аналитическая функция $(\psi_{2x}-i\psi_{2y})$ на участке B принимает только постоянные значения, а это противоречит тому, что $\psi_{2y}>0$ в Ω_γ . Подобным образом можно предположить, что γ не совпадает частично с Q_2 , если в качестве аналитической функции взять $(\psi_{1x}-x\omega-i\psi_{1y})$. Наконец, из непрерывности функции ψ_1 в G_γ , а ψ_2 в Ω_γ следует, что γ не имеет общих точек с кривой P и отрезком A.

Покажем теперь, что $Y(\gamma_1, \psi_2, \gamma) = d$. Имеем

$$Y(\psi_{1n}, \psi_{2n}, \gamma_n) = (C - 1) \int_P \frac{\partial \psi_{1n}}{\partial n} d\xi + \int_A \frac{\partial \psi_{2n}}{\partial y} dx + \omega \iint_{G_n} (\psi_{1n} - 1) dx dy.$$

Переходя теперь к пределу при $n \to \infty$, получаем

$$d = (C - 1) \int_{P} \frac{\partial \psi_1}{\partial n} dS + \int_{A} \frac{\partial \psi_2}{\partial y} dx + \omega \iint_{G_{\gamma}} (\psi_1 - 1) dx dy.$$

С другой стороны, учитывая, что пара (ψ_1, ψ_2) является решением задач (1), (2) в G_{γ} и (3), (4) в Ω_{γ} , сразу же будет следовать, что $Y(\psi_1, \psi_2, \gamma) = d$. Применяя теперь аппарат внутренних вариаций Шиффера [1], можно показать, что условие (5) выполняется на γ почти всюду. Воспользовавшись затем методикой работы [4], покажем, что γ является аналитической дугой. Укажем, что, следуя Фридрихсу [3], построенное решение (ψ_1, ψ_2, γ) задачи (1)–(5) является единственным.

Теорема. Пусть функция g(x) монотонно возрастает в [0,a], является аналитической функцией переменной x при $0 \le x \le a$ и, кроме того, g'(0) = 0, g'(a) = 0, и пусть также выполнено условие (7). Тогда существует единственное решение (ψ_1,ψ_2,γ) задачи (1)–(5), удовлетворяющее условиям $\psi_{1y} > 0$ в G_{γ} , а $\psi_{2y} > 0$ в Ω_{γ} . При этом γ является монотонно-возрастающей дугой, аналитической в окрестности каждой своей внутренней точки, причем γ не имеет общих точек c кривой P и отрезком A. Функции $\psi_1(x,y)$ и $\psi_2(x,y)$ непрерывной в \overline{G}_{γ} и $\overline{\Omega}_{\gamma}$, непрерывно дифференцируемы вплоть до границы, всюду, за исключением концевых точек γ .

1. $\mathit{Миненко}\ A.\ C.\ O$ вариационном методе исследования одной нелинейной задачи потенциального течения жидкости // Нелинейные граничные задачи. – 1991. – Вып. 3. – С. 60–66.

- 2. $\mathit{Миненко}\ A.\ C.\ O$ вариационном методе исследования одной задачи вихревого течения жидкости со свободной границей $//\ T$ ам же. $-1992.\ -$ Вып. $4.\ -$ С. 58–64.
- 3. Friedrichs K. O. Über ein Minimumproblem für Potential stromungen mit freiem Rande // Math. Ann. 1993. 109, No 1. P. 60–82.
- 4. $\mathit{Munehko}\ A.\ \mathit{C.}$, $\mathit{Шевченкo}\ A.\ \mathit{U}$. Методы исследования нелинейных математических моделей. Киев: Изд. ИПИИ НАН Украины, 2012. 130 с.

Институт информатики и искусственного интеллекта ДонНТУ, Донецк

Поступило в редакцию 25.02.2013

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

Про один клас інтегральних функціоналів з невідомою областю інтегрування

Досліджується потенціально-вихрова течія з вільною межсею. Ця задача має варіаційну природу та еквівалентна проблемі мінімуму інтегрального функціонала з невідомою областю інтегрування. Доведено існування класичного розв'язку в нелінійній граничній задачі.

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

On one class of integral functionals with a variable domain of integration

The potential-rotational current with free boundary is investigated. This variational task is equivalent to the problem of the minimum of an integral functional with a variable domain. The existence of the classical solution of a nonlinear boundary-value problem is proved.



MEXAHIKA

УДК 539.3

Г. Д. Гавриленко, В. И. Мацнер

Устойчивость ребристых оболочек на упругом основании

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины И. С. Чернышенко)

Предложен подход к анализу проблемы устойчивости ребристых цилиндрических оболочек в упругой среде (упругое основание) при действии продольной силы и внутреннего или внешнего давления. Приведены результаты расчетов критических нагрузок для разных значений коэффициентов постели.

Рассматривается устойчивость ребристых цилиндрических оболочек, которые находятся в упругой среде (упругое основание) и нагруженных осевыми сжимающими силами и внутренним (внешним) давлением.

При расчете таких оболочек, кроме действующей нагрузки, необходимо учитывать силы реакции, передающиеся от основания к оболочке. При использовании модели основания, предложенной П. Л. Пастернаком, отпор основания характеризуется реакциями C_1w и $C_2\nabla^2w$, где C_1 — коэффициент постели упругого основания, который характеризует работу на растяжение — сжатие; C_2 — коэффициент постели, который характеризует работу основания на сдвиг.

Действующие нагрузки в рассматриваемом случае запишем в виде

$$(N_x^F, N_\theta^F) = (-\sigma h, q_n), \tag{1}$$

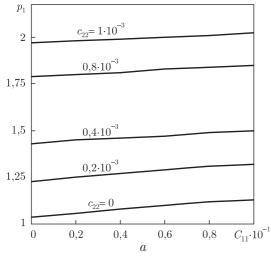
где

$$q_n = qr - C_1 w + C_2 \nabla^2 w, \qquad \nabla^2 = \left(\frac{\partial^2 w}{r^2 \partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right).$$

Для получения расчетных формул используется энергетический метод при одночленной аппроксимации прогибов. К полной потенциальной энергии [1] необходимо добавить потенциальную энергию упругого основания $V_{\rm oc}$

$$V_{\rm oc} = \frac{1}{2} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\ell} \left\{ C_1 w^2 + C_2 \left[\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 w}{r^2 \partial y^2} \right)^2 \right] \right\} dx dy. \tag{2}$$

© Г.Д. Гавриленко, В.И. Мацнер, 2014



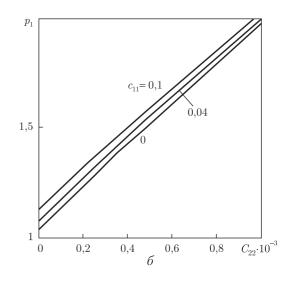


Рис. 1

Из условий минимума полной энергии системы $\partial V/\partial u_{ij}=0,\ \partial V/\partial v_{ij}=0,\ \partial V/\partial w_{ij}=0$ можно определить критические нагрузки цилиндрических оболочек, лежащих на упругом основании

$$\left(\frac{\sigma}{E}\right)_{\text{KP}} = \frac{1}{A_{33}''} \left[\overline{A}_{33} + \frac{2A_{12}A_{13}A_{23} - A_{11}A_{23}^2 - A_{22}A_{13}^2}{A_{11}A_{22} - A_{12}^2} \right],$$
(3)

где $\overline{A}_{33} = A_{33} + C_{11} + C_{22}(\lambda^2 + n^2)$, $C_{11} = C_1(1 - \mu^2)r^2/Eh$; $C_{22} = C_2(1 - \mu^2)/Eh$; остальные величины a_{ij} описаны ранее в [1].

В результате расчета определяются минимальные значения параметра критических нагрузок $p_1 = \sigma_{\rm KD}/\sigma_{c\ell}$ где $\sigma_{c\ell} = 0.605 Eh/r$.

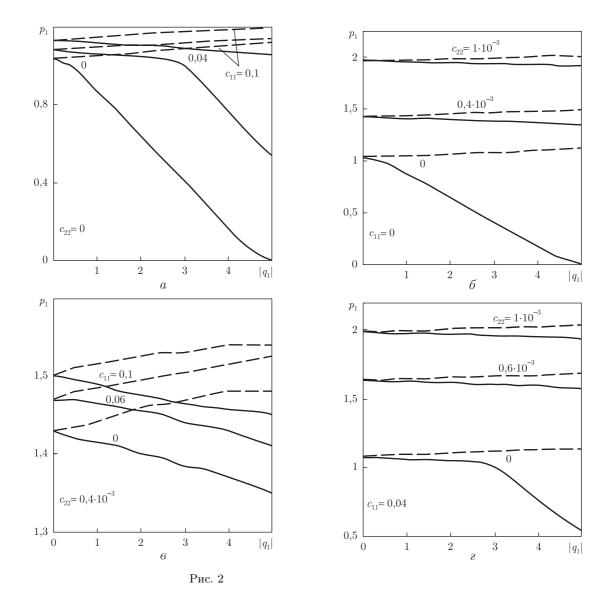
На числовых примерах исследовано влияние коэффициентов постели (C_{11} и C_{22}) на величину критических нагрузок. Как пример рассмотрена ребристая оболочка [2], подкрепленная 32 стрингерами и 4 шпангоутами. Оболочки имели такие относительные размеры: $\ell/r=2,25;\ r/h=400.$ Стрингеры — уголки $4\times 3,5\times 0,5\cdot 10^{-2}$ м; шпангоуты — уголки $4\times 8\times 0.5\cdot 10^{-2}$ м. Материал обшивки и ребер — листовой прокат АМГ-6 М.

На рис. 1 приведены значения критических нагрузок осевого сжатия для рассмотренных оболочек от величины коэффициентов постели C_{11} (a) и C_{22} (δ) .

Как видно из графиков, с ростом коэффициентов постели критические нагрузки увеличиваются. При увеличении коэффициента постели C_{22} критическая нагрузка возрастает более существенно, чем при возрастании C_{11} .

Значения критических сжимающих нагрузок в зависимости от величины внутреннего и внешнего давления при разных значениях коэффициентов постели C_{11} (a, a) и C_{22} демонстрирует рис. 2 (a, a). Сплошные линии соответствуют нагружению внутренним давлением, штриховые — внешним. Как следует из графиков, для оболочек на упругом основании значения критических нагрузок возрастает при возрастании коэффициентов постели. Различие критических нагрузок осевого сжатия при нагружении внутренним или внешним давлением и при C_{11} или $C_{22} \neq 0$ уменьшается.

Проведено сравнение полученных результатов с результатами работы [3]. В [3] критические напряжения осевого сжатия определяются на основе энергетического метода при



многочленной аппроксимации перемещений. Рассмотрена оболочка, подкрепленная 24 одинаковыми равномерно размещенными продольными ребрами прямоугольного сечения $d_s \times k_s = 0.01 \times 0.4 \cdot 10^{-3}$ м. Обшивка имела такие параметры: r/h = 400; $\ell/r = 2$. Принято, что материал обшивки и ребер один и тот же.

На рис. 3 представлены зависимости $p_{11} = f(C_{11})$ (сплошная кривая) и $p_{11} = f(C_{22})$ (штриховая кривая). Полужирные линии — это расчет по предложенной методике, тонкие линии — результаты роботы [3]. Здесь приняты такие обозначения: $p_{11} = p_1/p_{12}$; p_{12} — критическая нагрузка при отсутствии упругого основания.

Таким образом, в настоящей работе разработана методика определения критических нагрузок подкрепленных цилиндрических оболочек на упругом основании. Исследовано влияние коэффициентов упругого основания на величину критических нагрузок ребристой оболочки, нагруженной осевыми сжимающими силами и внутренним или внешним давлением.

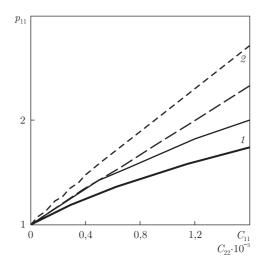


Рис. 3

- 1. *Гавриленко Г. Д.*, *Мациер В. И.* Устойчивость подкрепленных оболочек при комбинированном нагружении // Доп. НАН України. − 2011. − № 5. − С. 59–64.
- 2. *Гавриленко Г. Д.*, *Мацнер В. И.* Аналитический метод определения верхних и нижних критических нагрузок для упругих подкрепленных оболочек. Днепропетровск: Барвикс, 2007. 185 с.
- 3. *Скосаренко Ю. В.* Устойчивость ребристой цилиндрической оболочки, взаимодействующей с упругим основанием // Прикл. механика. − 2010. − **46**, № 5. − C. 77–84.

Институт механики им. С. П. Тимошенко НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 26.06.2013

Г. Д. Гавриленко, В. Й. Мацнер

Стійкість ребристих оболонок на пружній основі

Запропоновано підхід до аналізу проблеми стійкості ребристих циліндричних оболонок, які знаходяться в пружному середовищі (пружна основа) при осьовому стиску і внутрішньому або зовнішньому тиску. Наведено результати розрахунків критичних навантажень для різних значень коефіцієнтів постелі.

G. D. Gavrylenko, V. I. Matsner

Stability of ribbed shells on the elastic foundation

An approach to the problem of the stability of ribbed cylindrical shells that are on the elastic foundation under the axial loading and internal (or external) pressure is proposed. The results of calculations for the various parameters of the elastic foundation are given.

Д.М. Лила

Влияние гироскопических сил на устойчивость вращающегося упруго-пластического диска при растяжении

(Представлено академиком НАН Украины А.А. Мартынюком)

Предложен способ учета кориолисовой силы при исследовании методом малого параметра возможной потери устойчивости вращающегося кругового диска, ось которого вращается с данной угловой скоростью. На основании условия текучести Сен-Венана получено в первом приближении характеристическое уравнение относительно критического радиуса пластической зоны. Численно найдены значения критической угловой скорости вращения диска при различных параметрах системы.

Начиная с работ [1, 2], в расчетах методом малого параметра [3, 4] потери устойчивости быстровращающихся дисков, пребывающих вследствие радиального растяжения в упруго-пластическом состоянии [5], объемная нагрузка определялась исключительно центробежными силами. Из полученных аналитически характеристических уравнений [6] в рамках решения плоской упруго-пластической задачи теории идеальной пластичности [7] найдена критическая скорость вращения как свободных от контурных усилий, так и нагруженных однородных сплошных и кольцевых дисков [8 и др.], ступенчатых дисков, некоторых дисков произвольного профиля [9], а также составных и радиально неоднородных дисков [10 и др.].

С учетом действия гироскопических сил при расчете вращающегося диска на изгиб можно ознакомиться, к примеру, в работе [11]. Здесь изучено влияние перерезывающих сил и изгибающих моментов, связанных с кориолисовым ускорением. Связанные с относительным движением силы инерции, действующие в плоскости диска, рассматриваются в настоящем сообщении.

Постановка задачи. Объектом исследования является упругий однородный и изотропный кольцевой круговой диск постоянной толщины (рис. 1). Предполагается, что тол-

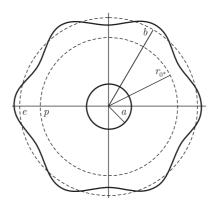


Рис. 1

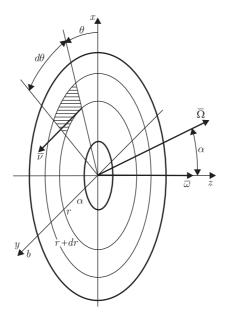


Рис. 2

щина диска h мала по сравнению с его наружным радиусом b. Силы, действующие на диск, направлены радиально. Напряженное состояние в диске считается двухмерным (напряжениями в площадках, параллельных срединной плоскости, пренебрегаем); напряжения равномерно распределены по толщине. Внутренний радиус диска равен a. Предел текучести материала диска обозначен σ_s , модуль упругости — E, плотность — γ , коэффициент Пуассона — ν . Постоянная угловая скорость вращения относительно оси равна ω , текущий радиус пластической зоны невозмущенного диска — r_0 . Вся система вращается с постоянной угловой скоростью Ω , образующей угол α с вектором ω (ось ω системы координат, жестко связанной с осью диска, расположена в плоскости векторов ω и Ω) (рис. 2). 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

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

или

$$\rho = 1 + \delta \cos n\theta,$$

где $\rho = r/b$ — безразмерный текущий радиус; δ — малый параметр; $n \in \{2,3,\ldots\}$; θ — полярный угол. Кольцевая область $a \leqslant r < r_{0*}$ диска пластическая, тогда как область $r_{0*} < r \leqslant b + d \cos n\theta$ в момент потери устойчивости пребывает в упругом состоянии.

Требуется получить в первом приближении (по малому параметру) характеристическое уравнение относительно критического радиуса пластической зоны $r_0 = r_{0*}$ и определить соответствующую величину критической угловой скорости вращения $\omega = \omega_*$. Напомним [3, 4], что для этого нужно установить условие существования нетривиальных решений системы линейных однородных уравнений, к которой приводит удовлетворение возмущениями σ'_{rr} , $\sigma'_{r\theta}$, u' компонентов напряжений и перемещений

$$\sigma_{rr} = \sigma_{rr}^0 + \delta \sigma_{rr}' + \delta^2 \dots, \qquad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\theta\theta}^0 + \delta \sigma_{\theta\theta}' + \delta^2 \dots, \qquad \sigma_{r\theta} = \sigma_{r\theta}^0 + \delta \sigma_{r\theta}' + \delta^2 \dots,$$

$$u = u^0 + \delta u' + \delta^2 \dots, \qquad v = v^0 + \delta v' + \delta^2 \dots$$

граничным условиям и условиям сопряжения. Указанные линеаризованные возмущения первого порядка малости удовлетворяют дифференциальному уравнению равновесия плоской задачи и уравнениям связи между напряжениями и перемещениями [12] в частных производных, тогда как невозмущенное напряженное состояние (обозначено верхним индексом 0) определено обыкновенным дифференциальным уравнением квазистатического равновесия [13] и уравнениями связи в упругой зоне или условием текучести

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_s$$

в пластической зоне.

Невозмущенное напряженное состояние. Поскольку $\vec{\Omega} = (\Omega \sin \alpha, 0, \Omega \cos \alpha), \vec{v} = (-\omega r \sin \theta, \omega r \cos \theta, 0),$ кориолисова сила, действующая на элемент диска $hrdrd\theta$, определяется так:

$$\vec{F} = -2\gamma hr dr d\theta \vec{\Omega} \times \vec{v} = 2\gamma \omega \Omega hr^2 dr d\theta (\cos \alpha \cos \theta \vec{i} + \cos \alpha \sin \theta \vec{j} - \sin \alpha \cos \theta \vec{k}).$$

Ее составляющая в плоскости диска

$$F_r = 2\gamma\omega\Omega\cos\alpha hr^2drd\theta$$

радиальна, причем растягивающая или сжимающая в зависимости от угла $\alpha \in [0, \pi]$. Учитывая также центробежную силу и силы, вызываемые напряжениями σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$ и приложенные к граничным поверхностям элемента диска [13], получим следующее уравнение квазистатического равновесия элемента в проекции на радиус:

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

где $\widetilde{\omega}^2 = \omega^2 + 2\omega\Omega\cos\alpha$ (в данной постановке $\Omega \ll \omega$).

В исследуемом случае $h={
m const},$ поэтому уравнению квазистатического равновесия можно придать вид

$$\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = -\frac{\sigma}{b^2}r,\tag{1}$$

где $\sigma = \gamma b^2 \tilde{\omega}^2$. Следовательно, осесимметричное невозмущенное напряженное состояние упругой области диска (напряжения отнесены к σ_s) запишется так [8]:

$$\sigma_{rr}^{0e} = c \left(1 - \frac{1}{\rho^2} \right) + \frac{\nu + 3}{8} \frac{\widetilde{\omega}^2}{q^2} (1 - \rho^2),$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{0e} = c \left(1 + \frac{1}{\rho^2} \right) + \frac{1}{8} \frac{\widetilde{\omega}^2}{q^2} (\nu + 3 - (3\nu + 1)\rho^2),$$
(2)

где

$$c = \frac{2(3\nu + 1)\beta_0^4 - 8\beta^3\beta_0 + 3\beta\beta_0(\nu + 3 - (3\nu + 1)\beta_0^2)}{6(\nu + 3) - 2(3\nu + 1)(2 - \beta_0^2)\beta_0^2 - 8\beta^3\beta_0^{-1}(1 + \beta_0^2)},$$

$$\frac{\widetilde{\omega}^2}{q^2} = \frac{24 - 12\beta\beta_0^{-1}(1+\beta_0^2)}{3(\nu+3) - (3\nu+1)(2-\beta_0^2)\beta_0^2 - 4\beta^3\beta_0^{-1}(1+\beta_0^2)},$$

$$q = b^{-1}\sqrt{\frac{\sigma_s}{\gamma}}, \qquad \beta = \frac{a}{b}, \qquad \beta_0 = \frac{r_0}{b}.$$

Отсюда получаем

$$A_1 := \frac{d\sigma_{rr}^{0e}(1)}{d\rho} = 2c - \frac{\nu + 3\tilde{\omega}^2}{4\frac{\sigma^2}{q^2}}, \qquad A_2 := \sigma_{\theta\theta}^{0e}(1) - \sigma_{rr}^{0e}(1) = A_1 + \frac{\tilde{\omega}^2}{q^2}.$$
 (3)

Характеристическое уравнение. Из приведенного выше следует, что дополнительный учет гироскопических сил приводит к необходимости рассмотрения в данной системе обобщенных центробежных сил. Это отражено в коэффициенте σ_s уравнения (1). В остальном постановка задачи о потере устойчивости упруго-пластического диска посредством приобретения новой плоской равновесной формы не претерпевает изменений. Поэтому характеристическое уравнение относительно радиуса пластической зоны имеет с учетом (3) прежний вид [8]:

$$\det A(\beta_0) = 0, (4)$$

где

$$a_{11} = n + A_1 \frac{\sigma_s}{E} \frac{(\nu+1)n}{n-1}, \qquad a_{12} = n - A_1 \frac{\sigma_s}{E} \frac{(\nu+1)n}{n+1},$$

$$a_{13} = n - 2 + A_1 \frac{\sigma_s}{E} \frac{n-2+\nu(n+2)}{n+1}, \qquad a_{14} = n+2 - A_1 \frac{\sigma_s}{E} \frac{n+2+\nu(n-2)}{n-1},$$

$$a_{21} = -1 + A_2 \frac{\sigma_s}{E} \frac{(\nu+1)n}{n-1}, \qquad a_{22} = 1 - A_2 \frac{\sigma_s}{E} \frac{(\nu+1)n}{n+1},$$

$$a_{23} = -1 + A_2 \frac{\sigma_s}{E} \frac{n-2+\nu(n+2)}{n+1}, \qquad a_{24} = 1 - A_2 \frac{\sigma_s}{E} \frac{n+2+\nu(n-2)}{n-1},$$

$$a_{31} = n\beta_0^{n-2}, \qquad a_{32} = n\beta_0^{-n-2}, \qquad a_{33} = (n-2)\beta_0^n, \qquad a_{34} = (n+2)\beta_0^{-n},$$

$$a_{41} = -\beta_0^{n-2}, \qquad a_{42} = \beta_0^{-n-2}, \qquad a_{43} = -\beta_0^n, \qquad a_{44} = \beta_0^{-n}.$$

Получив из уравнения (4) критический радиус β_{0*} , относительную критическую скорость ω_*/q (см. (2)) находим по формуле

$$\frac{\omega_*}{q} = -\frac{\Omega}{q}\cos\alpha + \sqrt{\left(\frac{\Omega}{q}\right)^2\cos^2\alpha + \frac{\widetilde{\omega}_*^2}{q^2}},$$

где

$$\frac{\widetilde{\omega}_*^2}{q^2} = \frac{24 - 12\beta\beta_{0*}^{-1}(1+\beta_{0*}^2)}{3(\nu+3) - (3\nu+1)(2-\beta_{0*}^2)\beta_{0*}^2 - 4\beta^3\beta_{0*}^{-1}(1+\beta_{0*}^2)}.$$

Положив в (2) $\beta = 0$, получим решение поставленной задачи для сплошного диска.

1иолици 1. Зна	ачения относ	ительнои	критическои	скорости	в зависимости	огииα	
'				0	n		

α , град	n							
	2	3	4	5	6			
0	1,5735	1,6128	1,6245	1,6292	1,6315			
30	1,5862	1,6254	1,6372	1,6419	1,6441			
60	1,6213	1,6606	1,6724	1,6771	1,6793			
90	1,6706	1,7099	1,7216	1,7263	1,7286			
120	1,7213	1,7606	1,7724	1,7771	1,7793			
150	1,7594	1,7987	1,8104	1,8151	1,8174			
180	1,7735	1,8128	1,8245	1,8292	1,8315			

Числовые примеры и обсуждение результатов. В табл. 1 приведены решения задачи о потере устойчивости сплошного диска из несжимаемого материала ($\nu=1/2$) для различных n и α при $\Omega/q=0.1$ и $\sigma_s/E=0.01$. В случае $\alpha=90^\circ$ радиальная составляющая гироскопических сил равна нулю и критическое значение скорости вращения совпадает с критическим значением для диска с неподвижной осью [2]. Острым углам между векторами $\vec{\omega}$ и $\vec{\Omega}$ соответствует преждевременная потеря устойчивости диска за счет его дополнительного радиального растяжения, тупым — продление устойчивого вращения вследствие определенной компенсации центробежной силы кориолисовой.

С учетом существенного влияния на устойчивость диска сравнительно медленного вращения всей дисковой системы полученные в рамках метода малого параметра выводы целесообразно учитывать при расчете соответствующих моделей систем подрессоривания, кардановых подвесов, в гироскопии и пр.

- 1. Ивлев Д. Д. О потере несущей способности вращающихся дисков, близких к круговому // Изв. АН CCCP. OTH. - 1957. - № 1. - C. 141-144.
- 2. Ершов Л. В., Ивлев Д. Д. О потере устойчивости вращающихся дисков // Там же. 1958. № 1. –
- 3. Ивлев Д. Д., Ершов Л. В. Метод возмущений в теории упругопластического тела. Москва: Наука, 1978. - 208 c.
- 4. Гузъ А. Н., Немиш Ю. Н. Метод возмущения формы границы в механике сплошных сред. Киев: Выща шк., 1989. – 352 с.
- 5. Соколовский В. В. Теория пластичности. Москва: Высш. шк., 1969. 608 с.
- 6. Гузь А. Н., Бабич И. Ю. Трехмерная теория устойчивости деформируемых тел. Киев: Наук. думка, 1985. - 280 c.
- 7. Малинин Н. Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. Москва: Машиностроение, 1975. –
- 8. Lila D. M., Martynyuk A. A. Development of instability in a rotating elastoplastic annular disk // Int. Appl. Mech. - 2012. - 48, No 2. - P. 224-233.
- 9. Lila D. M., Martynyuk A. A. Stability loss of rotating elastoplastic discs of the specific form // Appl. Math. - 2011. - 2, No 5. - P. 579-585.
- 10. Lila D. M., Martynyuk A. A. Analysis of dynamics of boundary shape perturbation of a rotating elastoplastic radially inhomogeneous plane circular disk: analytical approach // Ibid. - 2012. - 3, No 5. -P. 451-456.
- 11. Демьянушко И. В., Биргер И. А. Расчет на прочность вращающихся дисков. Москва: Машиностроение, 1978. – 247 с.
- 12. Бицено К. Б., Граммель Р. Техническая динамика. Т. 1. Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1950. 900 с.
- 13. Бицено К. Б., Граммель Р. Техническая динамика. Т. 2. Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1952. 640 с.

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

Поступило в редакцию 25.12.2012

Д. М. Лила

Вплив гіроскопічних сил на стійкість при розтягненні пружно-пластичного диска, що обертається

Запропоновано спосіб урахування коріолісової сили при дослідженні методом малого параметра можливої втрати стійкості кругового диска, що обертається навколо осі, яка в свою чергу обертається із заданою кутовою швидкістю. На підставі умови текучості Сен-Венана одержано у першому наближенні характеристичне рівняння відносно критичного радіуса пластичної зони. Чисельно знайдено значення критичної кутової швидкості обертання диска при різних параметрах системи.

D. M. Lila

Influence of gyroscopic forces on the stability of a rotating resilient plastic disk under tension

A way of calculation of the Coriolis force is proposed within the small parameter method at the examination of the possible loss of stability of a rotating circular disk, whose axis is rotating with the given angular speed. Proceeding from the Saint-Venant condition of fluidity, a characteristic equation is obtained in the first approximation in respect to the critical radius of the plastic zone. The values of critical angular rotation speed of a disk are numerically determined under for various parameters of the system.

Н.О. Ярецька

Вплив початкових (залишкових) напружень на контактну взаємодію пружного циліндричного штампа та пружного шару

(Представлено академіком НАН України О. М. Гузем)

У рамках лінеаризованої теорії пружності наведено вісесиметричну задачу про тиск пружного циліндричного штампа на шар з початковими напруженнями. Дослідження подано в загальному вигляді для теорії великих початкових деформацій та двох варіантів теорії малих початкових деформацій при довільній структурі пружного потенціалу.

Загальну просторову задачу про тиск пружного штампа довільного поперечного перетину на пружний півпростір без урахування сил тертя наведено у роботі [1]. Контактним задачам про тиск без тертя жорсткого кругового штампа на шар з початковими напруженнями присвячені роботи [2, 3], у яких використовуються загальні розв'язки просторових лінеаризованих осесиметричних задач. Детальний огляд задач контактної взаємодії пружних тіл з початковими напруженнями поданий у [4, 5].

Нижче у рамках лінеаризованої теорії пружності [6] наведено розв'язок осесиметричної задачі про тиск пружного циліндричного штампа скінченної довжини на пружний шар з початковими напруженнями. Розглянуто випадки, коли шар лежить на жорсткій основі без тертя, і шар закріплений на основі після виникнення там початкового деформівного стану. Дослідження виконані у загальному вигляді для стисливих і нестисливих тіл для теорії великих початкових деформацій та двох варіантів теорії малих початкових деформацій при довільній структурі пружного потенціалу.

Припускаємо, що пружні потенціали — двічі неперервно-диференційовні функції алгебраїчних інваріантів тензора деформацій Гріна [6], а початкові деформовані стани у шарі та штампі однорідні та однакові. Крім того, дія штампа викликає в шарі мале збурення основного напруженого стану:

$$S_0^{11} = S_0^{22} \neq 0, \qquad S_0^{33} = 0, \qquad \lambda_1 = \lambda_2 \neq \lambda_3,$$

де λ_i $(i = \overline{1,3})$ — коефіцієнти видовження.

Дослідження проведено у координатах початкового деформованого стану Oy_i , які пов'язані з лагранжевими координатами x_i співвідношеннями: $y_i = \lambda_i x_i \ (i = \overline{1,3})$.

Величини, які відносяться до пружного штампа, будемо записувати у позначеннях [6] з верхнім індексом (1), а величини, які відносяться до пружного шару, — з індексом (2).

Постановка задачі й основні співвідношення. Нехай пружний циліндр радіусом R і висотою H з початковими напруженнями втискається у пружний шар під дією сили P після виникнення там початкового деформаного стану. H_1 — товщина шару в початковому деформованому стані, яка пов'язана з товщиною H_2 у недеформованому стані відношенням $H_1 = \lambda_3 H_2$. Збурення під дією сили P, що прикладена до вільного торця циліндричного штампа, викликають його зміщення у напрямку осі Oy_3 на сталу величину ε . Вважатимемо, що поверхні поза областю контакту залишаються вільними від впливу зовнішніх сил.

[©] H.O. Ярецька, 2014

У системі кругових циліндричних координат (r, θ, z_i) , де $z_i = y_3/v_i$ $(i = \overline{1,2})$, $v_i = \sqrt{n_i}$, n_i — корені рівняння [6, (2.12)], даній постановці відповідають граничні умови та умова рівноваги [7, (1)–(6)].

Вважаємо, що напруження і переміщення у шарі й півпросторі при $|y_3| \to \infty, r \to \infty$ спадають, а на границі контактної взаємодії циліндра і шару — необмежені.

Для визначення напружено-деформованого стану у пружному циліндрі використовуємо лінеаризовані рівняння [6]. Загальний розв'язок $\chi=\chi_1+z_1\chi_2$ для випадку рівних коренів $n_1=n_2$ будемо шукати у вигляді:

$$\begin{split} \chi &= z_1(1+z_1)(A_0 + C_0(3r^2 - 2z_1^2)) + \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} ((A_k + z_1B_k)I_0(\gamma_k v_1 r)S_1 + J_0(\alpha_k r)(S_2 + z_1)S_2), \\ U_r^{(1)} &= -6C_0r \bigg(\frac{1}{v_1} + 2z_1\bigg) - \sum_{k=1}^{\infty} (\gamma_k v_1I_1(\gamma_k v_1 r)((A_k + v_1z_1B_k)\gamma_k S_6 + B_k S_1)) - \\ &- \sum_{k=1}^{\infty} \bigg(\alpha_k J_1(\alpha_k r) \bigg(\frac{\alpha_k}{v_1}(S_4 + v_1z_1S_5\bigg) - S_3)\bigg), \\ U_3^{(1)} &= \frac{12C_0m_1z_1}{v_1} \bigg(\frac{1}{v_1} + z_1\bigg) + \frac{1-m_2}{v_1}(A_0 + 3C_0(r^2 - 2z_1^2)) + \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} (\gamma_k I_0(\gamma_k v_1 r)((A_k + v_1z_1B_k)\gamma_k m_1S_1 + (1-m_2)B_kS_6)) - \\ &- \sum_{k=1}^{\infty} \bigg(\frac{\alpha_k}{n_1} J_0(\alpha_k r)(\alpha_k m_1(S_2 + v_1z_1S_3) + (m_2 - 1)v_1S_5\bigg)\bigg), \\ \widetilde{Q}_{33}^{(1)} &= 12C_{44}C_0\bigg[(1+m_1)l_1\bigg(\frac{1}{v_1} + z_1\bigg) + (1+m_2)l_2z_1\bigg] + \\ &+ C_{44}\sum_{k=1}^{\infty} (\gamma_k^2 v_1^2 I_0(\gamma_k v_1 r)((1+m_1)\gamma_k l_1(A_k + v_1z_1B_k)S_6 + (1+m_2)B_k l_2S_1)) - \\ &- C_{44}\sum_{k=1}^{\infty} \bigg(\alpha_k^2 J_0(\alpha_k r)\bigg(\frac{\alpha_k(1+m_1)l_1}{v_1}(S_4 + v_1z_1S_5\bigg) + (m_2 + 1)l_2S_3\bigg)\bigg), \\ \widetilde{Q}_{37}^{(1)} &= -\frac{6C_{44}C_0r(1+m_2)}{v_1} + \\ &+ C_{44}\sum_{k=1}^{\infty} (\gamma_k^2 v_1 I_1(\gamma_k v_1 r)((1+m_1)\gamma_k(A_k + v_1z_1B_k)S_1 - (1+m_2)B_kS_6)) + \\ &+ C_{44}\sum_{k=1}^{\infty} \bigg(\frac{\alpha_k^2}{v_1} J_1(\alpha_k r)(\alpha_k(1+m_1)(S_2 + v_1z_1S_3) + (m_2 + 1)S_5\bigg)\bigg), \\ \widetilde{Q}_{rr}^{(1)} &= -6D_{44}C_0\bigg[\frac{1}{v_1}(1+\widetilde{c}_0 - 2\widetilde{c}_1) + (3+\widetilde{c}_0 - 4\widetilde{c}_1 + 2\widetilde{c}_2)z_1\bigg] - \end{split}$$

$$-D_{44} \sum_{k=1}^{\infty} (\gamma_{k} v_{1} (\gamma_{k} v_{1} I_{0} (\gamma_{k} v_{1} r) ((\widetilde{c}_{0} - \widetilde{c}_{1}) \gamma_{k} (A_{k} + v_{1} z_{1} B_{k}) S_{6} + (\widetilde{c}_{0} - \widetilde{c}_{1} + \widetilde{c}_{2}) B_{k} S_{1})) +$$

$$+ D_{44} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{(1 - \widetilde{c}_{0}) I_{1} (\gamma_{k} v_{1} r)}{r} (\gamma_{k} (A_{k} + v_{1} z_{1} B_{k}) S_{6} + B_{k} S_{1}) \right) -$$

$$- D_{44} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\alpha_{k} (\alpha_{k} J_{0} (\alpha_{k} r) \left(\frac{\alpha_{k}}{v_{1}} (\widetilde{c}_{0} S_{4} - \widetilde{c}_{1} S_{2}) + (\widetilde{c}_{0} - \widetilde{c}_{1} + \widetilde{c}_{2}) S_{3} \right) \right) +$$

$$+ D_{44} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{(1 - \widetilde{c}_{0}) J_{1} (\alpha_{k} r)}{r} \left[\frac{\alpha_{k}}{v_{k}} S_{4} + S_{3} \right] \right),$$

де $J_v(x)$, $I_v(x)$ — функції Бесселя дійсного та уявного аргументу; $S_1 = C_k \sin(\gamma_k v_1 z_1) + D_k \cos(\gamma_k v_1 z_1)$, $S_6 = D_k \sin(\gamma_k v_1 z_1) + C_k \cos(\gamma_k v_1 z_1)$, $S_2 = E_k \sin(\alpha_k z_1) + F_k \cot(\alpha_k z_1)$, $S_4 = F_k \sin(\alpha_k z_1) + E_k \cot(\alpha_k z_1)$, $S_3 = N_k \sin(\alpha_k z_1) + M_k \cot(\alpha_k z_1)$, $S_5 = M_k \sin(\alpha_k z_1) + N_k \cot(\alpha_k z_1)$.

Напружено-деформований стан у пружному шарі з початковими напруженнями визначений у [7, (7), (8)] через гармонійні функції у вигляді інтегралів Ханкеля.

Метод розв'язання. Використовуючи розв'язки для циліндра (1) та задовольняючи умови [7, третю (2), другу (4)], знайдемо власні значення:

$$\gamma_k = \frac{2\pi k}{H}, \qquad (k = 1, 2, ...), \qquad \alpha_k = \frac{\mu_k}{R}, \qquad \text{ge} \qquad J_1(\mu_k) = 0.$$
(2)

Інші умови приводять до рекурентних співвідношень між довільними сталими та невідомими χ_i ($i=0,1,2,\ldots$), а з [7, (2), (3)] можна визначити невідому функцію $F(\eta)$ із парних інтегральних рівнянь для рівних коренів:

$$\int_{0}^{\infty} \frac{F(\eta)}{\eta} J_0(\eta \rho) \, \mathrm{d}\eta = f(\rho) \qquad (\rho > 1).$$

$$\int_{0}^{\infty} F(\eta) J_0(\eta \rho) \, \mathrm{d}\eta = 0 \qquad (\rho > 1).$$
(3)

Застосування формули звернення до (3) призводить до інтегрального рівняння Фредгольма другого роду відносно функції $F(\eta)$

$$\frac{F(\eta)}{\eta} = -\frac{2p(\eta)}{\pi\theta_2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{F(u)}{u} G(uh)\psi_0(\eta u) \,\mathrm{d}u,\tag{4}$$

де

$$p(\eta) = \varepsilon \left((1 - \chi_0) \psi_0(\eta, 0) - \frac{2(m_2 - 1)R^2}{\theta_2} \chi_0 \psi_1(\eta, 0) + \theta_4 \sum_{k=1}^{\infty} \chi_k \psi_0(\eta, \mu_k) \right) + \varepsilon \left(\frac{(m_2 - 1)R^2}{2} \sum_{k=1}^{\infty} b_1^{(k)} \chi_k \psi_0(\eta, i\gamma_k v_1 R) \right),$$

$$\psi_n(x,y) = \int_0^1 t^n \cos xt \cos yt dt, \qquad \psi_0(x,y) = \frac{x \sin x \cos y - y \sin y \cos x}{x^2 - y^2},$$

$$\theta_2 = E\left(\frac{8m_1(1+H)}{n_1} - \frac{4H}{v_1} + \frac{(1-m_2)R^2}{H}\right), \qquad \theta_4 = \frac{v_1(m_2-1) - m_1 s_0}{n_1}.$$

Розв'язок (4), який шукаємо методом послідовних наближень, запишемо

$$F(\eta) = \sum_{k=1}^{\infty} F^{(k)}(\eta), \tag{5}$$

де

$$\frac{F^{(0)}(\eta)}{\eta} = -\frac{2\theta_3}{\pi}p(\eta), \qquad \frac{F^{(k)}(\eta)}{\eta} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{F^{(k-1)}(u)}{u} G(uh)\psi_0(\eta, u) \, \mathrm{d}u.$$

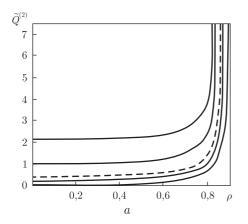
Відзначимо, що процес послідовних наближень (5) збіжний при h > 1, але внаслідок громіздкості доведення воно тут не наводиться.

Для визначення сталих χ_i отримаємо нескінченну систему алгебраїчних рівнянь

$$\vartheta_k \chi_k + \sum_{n=0}^{\infty} \vartheta_{kn} \chi_n = \varpi_k \qquad (k = 0, 1, 2, \dots),$$
(6)

коефіцієнти якої можна подати у вигляді

$$\vartheta_{0} = \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{(m_{2} - 1)R^{2}}{\theta_{2}} + \frac{2}{\pi} \sum_{j=1}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \left(\psi_{0} + \frac{2(m_{2} - 1)R^{2}}{\theta_{2}} \psi_{1} \right) G(hu) \psi_{j-1}(u, 0) \, \mathrm{d}u \right),
\varpi_{0} = \frac{1}{\pi} \left(1 - \frac{2}{\pi} \sum_{j=1}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \psi_{0}(u, 0) G(hu) \psi_{j-1}(u, 0) \, \mathrm{d}u \right),
\vartheta_{0n} = \frac{\theta_{4}}{\pi} (\psi_{0}(0, \mu_{n}) + N\psi_{0}(0, i\gamma_{n}v_{1}R)) +
+ \frac{2\theta_{4}}{\pi^{2}} \sum_{j=1}^{\infty} \int_{0}^{\infty} (\psi_{0}(u, \mu_{n}) + N\psi_{0}(0, i\gamma_{n}v_{1}R)) G(hu) \psi_{j-1}(u, 0) \, \mathrm{d}u,
\vartheta_{00} = \frac{2E}{\kappa\theta_{2}\theta_{3}lR}, \qquad \varpi_{k} = \frac{2}{\pi} \psi_{0}(0, \mu_{k}), \qquad \vartheta_{k} = \frac{\mu_{k}J_{0}^{2}(\mu_{k})}{2\theta_{3}\kappa R} \left(\frac{\mu_{k}}{Rv_{1}} E^{(k)} - sM^{(k)} \right),
\vartheta_{k0} = \frac{2}{\pi} \left(\psi_{0}(0, \mu_{k}) + \frac{2(m_{2} - 1)R^{2}}{\theta_{2}} \frac{sin\mu_{k}}{\mu_{k}} \right) +
+ \frac{4\theta_{4}}{\pi^{2}\varepsilon\theta_{3}} \sum_{i=1}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \left(\frac{\psi_{j-1}(u, \mu_{k})}{u} + N\psi_{j-1}(u, i\gamma_{k}v_{1}R) \right) G(uh) \psi_{j-1}(u, \mu_{k}) \, \mathrm{d}u,$$



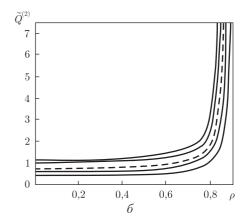


Рис. 1

$$\vartheta_{kn} = -\frac{2}{\pi} \left(\theta_4 \psi_0(\mu_k, \mu_n) + \frac{(m_2 - 1)R^2}{2} b_1^{(n)} \psi_0(\mu_k, i\gamma_n v_1 R) \right) - \frac{4\theta_4}{\pi^2 \varepsilon \theta_3} \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \left(\frac{\psi_{j-1}(u, \mu_k)}{u} + N \frac{\psi_{j-1}(u, i\gamma_n v_1 R)}{u} \right) G(hu) \psi_{j-1}(u, \mu_n) du - \frac{l}{\pi \kappa \theta_3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\gamma_m^2 v_1^2 J_0(\mu_k) b_1^{(n)} (\gamma_m v_1 R I_1(\gamma_m v_1 R) + s_0 (1 - I_0(\gamma_m v_1 R)))}{\mu_k^2 + \gamma_m^2 v_1^2 R^2},$$

де

$$\psi_{j}(\eta, \mu_{n}) = \frac{2}{\pi} \eta \int_{0}^{1} \cos \eta t dt \int_{0}^{\infty} \frac{\psi_{j-1}(u, \mu_{n})}{u} G(hu) \cos u t du, \qquad \theta_{3} = \frac{m_{1}(s_{1} - s_{0})}{v_{1}};$$

$$N = \frac{(m_{2} - 1)R^{2}}{2\theta_{4}} b_{1}^{(k)};$$

 $M^k, E^k, b_1^{(k)}$ — виражаються із граничних умов [7].

При обчисленні (5) і (7) більшість інтегралів у кінцевому вигляді не обчислюються через складність q_i $(i=\overline{1,2})$. Тому, починаючи із другого наближення, підінтегральні функції розкладаються у ряди за степенями h^{-1} , що дозволить обчислити (7) наближено.

Зв'язок між осадом торця штампа та рівнодіючою навантаження P буде таким:

$$P = \frac{8\pi\varepsilon E\theta_1}{\kappa\theta_2 lR} \chi_0.$$

Визначивши невідомі сталі χ_i із (6), можна обчислити напружено-деформований стан циліндра та шару за формулами (1), [7, (7)] (5).

Чисельний аналіз. Система (6) розв'язана методом редукції при: $k=n=16;\ l=10;$ $\lambda_1=0,7;\ 0,9;\ 1;\ 1,2;\ 1,3;\ h=1,6;\ 4,0.$ На рис. 1 наведено розподіл напружень для стисливих тіл (гармонічний потенціал) у циліндрі на границі шару в області контакту: штрихові лінії — для шару без початкових напружень, суцільні — для шару з початковими напруженнями $(Q^{(2)}=-(\pi R^2/P)\widetilde{Q}_{33}),$ що і відповідають λ_1 знизу вверх за зростанням $\lambda_1.$

Таким чином, в даній роботі отримано аналітичні залежності, що відображають вплив початкових напружень на напружено-деформований стан системи пружних циліндра та шару з початковими (залишковими) напруженнями. Цей вплив є істотним як для стисливих, так і нестисливих тіл та повинен враховуватися при розрахунках на міцність деталей машин і конструкцій.

- 1. *Гузъ А. Н.*, *Рудницький В. Б.* Контактная задача о давлении упругого штампа на упругое полупространство с начальными напряжениями // Прикл. механика. 1984. **20**, № 8. С. 3—11.
- 2. $\it Babuu$ $\it C. Ю., \it Pydhuuъкий \it B. Б.$ K вопросу контактной задачи для предварительно напряженого слоя $\it //$ Прикл. механика. $\it -1987.$ $\it -23, № 5.$ $\it -C. 110–112.$
- 3. *Гузъ А. Н., Бабич С. Ю.* Осесимметричная контактная задача для упругого слоя с начальными напряжениями // Докл. АН СССР. Сер. А. 1983. **273**, № 6. С. 1329–1332.
- 4. *Гузь А. Н., Бабич С. Ю., Рудницький В. Б.* Контактные задачи для упругих тел с начальными напряжениями (упругие штампы) (обзор) // Прикл. механика. 1991. **27**, № 9. С. 3–28.
- 5. Guz A. N., Babich S. Y., Rudnitsky V. B. Contact problems for elastic bodies with initial stresses. Focus on Ukrainian research // Appl. Mech. Rev. 1998. 51. P. 343–371.
- 6. Γ узь A. H., Рудницький <math>B. E. Основы теории контактного взаимодействия упругих тел с начальными (остаточными) напряжениями. Хмельницький: ПП Мельник, 2006. 710 с.
- 7. Yaretska N. Contact interaction of resilient and cylindrical dies with initial (residual) tension // Czasopismo technichne: zeszyt 3/2008. (ROK 105). Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej. Mechanika, z. 3. M/2008. P. 213–216.

Хмельницький національний університет

Надійшло до редакції 30.05.2013

Н. А. Ярецкая

Влияние начальных (остаточных) напряжений на контактное взаимодействие упругого цилиндрического штампа и упругого слоя

В рамках линеаризованной теории упругости представлена осесиметричная задача о давлении упругого цилиндрического штампа на слой с начальными напряжениями. Исследования приведены в общем виде для теории больших начальных деформаций и двух вариантов теории малых начальных деформаций при произвольной структуре упругого потенциала.

N. A. Iaretska

Influence of initial (residual) stresses on the contact interaction of an elastic cylindrical punch and the elastic layer

The article deals with the coaxial type problem of the pressure of an elastic cylinder on the layer with initial stresses within the linearized theory of elasticity. In general, the research was carried out for the theory of finite (large) deformations and two versions of the theory of small initial deformations with the elastic potential having an arbitrary form.





ФІЗИКА

УДК 678.01:537.63:537.212

Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський, Ю.П. Гомза, член-кореспондент НАН України Ю.Ю. Керча, М.Г. Ткаліч, М.М. Загорний

Кореляція кристалічної структури та динамічних механічних властивостей нанокомпозитів $E\Pi - 3\%CdO$ та $E\Pi - 3\%(CdO + \Pi Ah)$

Вперше проведено рентгеноструктурний аналіз нанокомпозитів $E\Pi-3\%{\rm CdO}$ та $E\Pi-3\%({\rm CdO}+\Pi{\rm Ah})$. Встановлено, що ${\rm CdO}$ не змінює свою кристалічну кубічну систему в складі нанокомпозитів. Показано, що формування хімічної сітки термореактопласта приводить до зменшення розмірів кристалітів ${\rm CdO}$ з 24,9 до 14,2 нм. Динамічні механічні дослідження нанокомпозитів показали, що формування під впливом ${\rm HM}\Pi$ або ${\rm HE}\Pi$ зумовлює депресію модуля еластичності порівняно із зразками, сформованими у звичайних умовах. Енергію активації процесів склування ${\rm E}\Pi$ можна направлено змінювати, залучаючи до отверднення фізичні поля.

Останні 10—15 років все активніше проводяться дослідження оксидів металів не лише як наповнювачів і барвників полімерів, а й як тонких наноструктурованих плівок [1, 2]. Застосовують їх як елементи оптоелектроніки, сенсорних приладів управління температурою, як напівпровідники тощо. Серед оксидів металів помітне місце займає оксид кадмію як сполука, дуже чутлива до умов синтезу і подальшої модифікації структури та кристалічності зразків із залученням природи поверхні, молярної концентрації, тиску та відпалення [2—4]. Введення оксиду кадмію до епоксидної смоли впливатиме на її перехід до зшитого стану і, відповідно, на структуру полімеру, що відіб'ється на кристалічних параметрах CdO, структурі, надмолекулярних параметрах та механічних властивостях. Це обумовлено тим, що в роботі [5] при застосуванні методу термомеханічного аналізу нанокомпозитів (HK), наповнених CdO та отверднених за різних умов, були встановлені кореляційні зв'язки між величинами енергії активації процесу розсклування міжвузлових сегментів ЕП та модулем пружності (E') HK. Тому, використовуючи методи рентгеноструктурного та динамічного механічного аналізу, доцільно дослідити зв'язки між кристалічною структурою та динамічного механічного структурного та динамічного

[©] Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський, Ю.П. Гомза, Ю.Ю. Керча, М.Г. Ткаліч, М.М. Загорний, 2014

мічними механічними властивостями НК, що отверднуті в умовах дії фізичних полів на їх полярні системи — CdO \leftrightarrow ЕП та CdO \leftrightarrow ЕП \leftrightarrow ПАн.

Зразки НК формувалися на основі епоксидної смоли ЕД-20 (ЕС) ГОСТ 10 577–84 (РФ) та отверджувача — триетилентетраміну (ТЕТА) фірми "Fluka". Як наповнювач ЕП використовувався CdO фірми "Merck Chemicals". Розмір частинок CdO визначався лазерною гранулометрією на приладі "Zetasizer HS 1000" фірми Malvern. Встановлено, що середній розмір частинок CdO — 190 нм. Наповнювач поліанілін (ПАн) синтезували окислювальною полімеризацією відповідно до методу, описаному в роботі [6]. Розміри частинок ПАн d=0,4–0,9 мкм визначалися сканувальною мікроскопією.

Змішування ЕС з наповнювачами виконували згідно з розробленою методикою [7]. Зразки отвержували за нормальних умов (н. у.) та в умовах дії постійного магнітного (ПМП) з $H=2\cdot 10^5~{\rm A/m}$ або електричного поля (ПЕП) з $E=1,5\cdot 10^4~{\rm B/m}$ при температурі 293–297 К упродовж 24 год. Вибір вказаного складу зразків +3% (об.) CdO та ЕП+3% (об.) (CdO–ПАн) був зумовлений попередніми результатами [7]. Надмолекулярна структура цих нанокомпозитів перебуває у перехідному (перколяційному) стані від диспергованого наповнювача до формування просторового кластера з CdO і є чутливою до умов отверднення.

Криві ширококутового розсіяння рентгенівських променів отримували в діапазоні кутів $2\theta=2$ – 60° у режимі покрокового $0,2^\circ$ сканування сцинтиляційного детектора з використанням дифрактометра ДРОН 2.0 і відфільтрованого Ni випромінювання мідного аноду. Колімацію вихідного проміння формували щілини $0,25\times0,25\times0,5$ мм, приймальна щілина дорівнювала 1 мм. Отримані масиви даних розсіювання після видалення фонового розсіяння камерою нормували за товщиною зразка та коефіцієнтом послаблення рентгенівських променів. Кутова розбіжність між експериментальними та розрахованими рефлексами за даною конфігурацією щілин на інтервалі кутів $2\theta=18$ – 60° становила $0,24^\circ$ і була розрахована за відповідною методикою [8] та узгоджена з кутовим положенням рефлексів de_{111} , d_{200} , d_{220} довідникових даних [9].

Міжплощинні відстані (d_{hkl}, \mathring{A}) кристалічної гратки CdO та нанокомпозитів визначали з рівняння Вульфа-Брегга:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta,\tag{1}$$

де $\lambda=1,\!5406;$ Å — довжина хвилі характеристичного випромінювання $\mathrm{Cu}_{K\alpha 1};$ θ — Бреггівський кут відбиття рентгенівського проміння. Поздовжні розміри кристалітів визначали за формулою Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{B\cos\vartheta},\tag{2}$$

де L — довжина кристаліту (нм); k — константа, що залежить від форми кристаліту (0,89); λ — довжина хвилі Си $_{K\alpha 1}$; B — ширина рефлексу на половині його висоти.

В'язкопружні властивості нанокомпозитів вивчалися за допомогою динамічного механічного аналізатора Q800 (ТА Instruments USA). Дослідження проводилися у режимі розтягу з частотою 10 Γ ц у температурному інтервалі 290–500 К. Швидкість нагрівання зразка — 2 град/хв. Температура склування ($T_{\rm c}$) визначалася за розташуванням на температурній залежності максимуму модуля втрат (E'').

Відомо, що оксид кадмію є кристалічною сполукою кубічної системи сF8 з параметрами гратки a=b=c=4,696 Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ [9]. Густина кристалічної фази $d_c=8,15$ г \cdot см⁻³

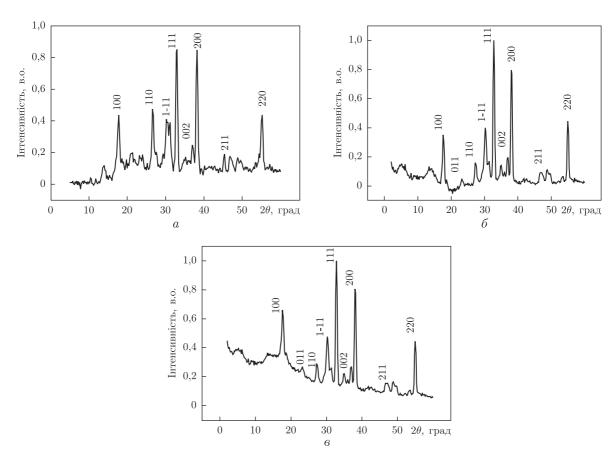


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків: a — порошку CdO; δ — нанокомпозита ЕП — 3% CdO (н. у.); ϵ — нанокомпозита ЕП-3% (CdO+ ПАн)(н. у.)

і густина аморфного стану $d_a = 6.95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Відомо, що кристалічна гратка CdO дуже чутлива до умов формування наноструктурних тонких плівок [8, 9], а саме, до температури поверхні та способу розпилення солей Cd, внаслідок чого можуть змінюватися не лише параметри гратки з 4,695 Å до 4,610 Å, але й розміри кристалітів (з 16 до 30 нм) [2, 3], що підтверджуються дифрактограмами на рис. 1 оксиду кадмію (a), нанокомпозита складу $E\Pi$ — 3% CdO (6) та ЕП - 3% (CdO + ПАн) (6), сформованих за нормальних умов. Порівнянняобластей розсіяння $2\theta_I=20$ – 26° та $2\theta_{II}=45$ – 54° показує, що в структурі кристалічної фази CdO, яка була піддана силовому тиску хімічної сітки поліепоксиду, відбулися зміни: частина рефлексів "згасла", інші змінили інтенсивність і форму. Проте рефлекси $2\theta = 30.2$; 33.0; 38.3 та 55.24° з найбільшою інтенсивністю залишаються незмінними, що свідчить про стійкість кристалічної системи CdO у складі нанокомпозитів. Однак для певності у визначенні позиції основних рефлексів кубічної структури CdO при її перенесенні в об'єм епоксидної сітки, що формувалася за різних умов, необхідно виконати розрахунки просторових позицій рефлексів, які утворюються внаслідок відбиття рентгенівських променів певними кристалографічними площинами. Відоме [10] співвідношення міжстороною куба а, індексами Міллера hkl та d — міжплощинними відстанями кубічної системи:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. (3)$$

Підставляючи a=4,696 і надаючи індексам hkl значень $0, 1, 2, 3, \ldots$, розраховували очікувані величини $d_{100}, d_{110}, d_{111}, d_{210}, \ldots, d_{300}$ міжплощинних відстаней, що визначають кубічну систему CdO. Підставляючи $1/d^2$ з рівняння (3) у вираз закону Брегга

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2},\tag{4}$$

отримуємо співвідношення:

$$\frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2},\tag{5}$$

яке дозволяє розрахувати $\sin^2\theta$, визначити загальний фактор cF і теоретичні значення індексів рефлексів вихідного порошку CdO. У табл. 1 розрахункові результати (колонки 1, 2) показують, що в інтервалі кутів $2\theta=2$ –60° кількість основних рефлексів, які характеризують cF8 кубічну систему, має бути 8. Для порівняння теоретичних даних з використанням комп'ютерної програми Powder 1. v.0.2 [11] були проведені розрахунки $d_{\rm pawder1}$ та $d_{\rm reverce}$ на основі встановлених параметрів кристалічної гратки CdO:

$$a = b = c = 4,6958 \text{ Å},$$

 $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ},$
 $V = 103.545 \text{ Å}.$

Підставимо у вираз характеристичних даних CdO

$$N = \frac{Vd_{\rm c}}{M_{\rm CdO}}xK_{\rm P},\tag{6}$$

де N — число молекул CdO, що утворюють гратку; V — об'єм гратки; d_c — її густина (8,15 г \cdot см $^{-3}$); $M_{\rm CdO}$ — молекулярна маса та $K_P=0.74$ — коефіцієнт щільно упакованої кубічної системи (N=5). Порівняння відповідних значень d_{hkl} свідчить про їх узгодження.

Частина рефлексів на дифрактограмах нанокомпозитів була проігнорована програмою Powder 1, яка не знайшла відмінностей у кристалічних системах зразків, що були сформовані за різних умов. Було проведено індексування всіх рефлексів порошку CdO та нанокомпозита $E\Pi - 3\%$ CdO, сформованого за нормальних умов. Результати розрахунків наведені

Tаблиця 1. Порівняння основних міжплощинних відстаней кубічної гратки ($d_{\rm calcul}$) порошку CdO, отриманих програмою Powder 1 ($d_{\rm theor}$) та програмою з обернених розрахунків за встановленими параметрами гратки

h,k,l	$d_{\text{calcul}} $ $(a = 4,696 \text{ Å})$	$d_{\mathrm{theor}},\mathrm{\mathring{A}}$	$d_{ m reverse}, m \mathring{A}$
100	4,696	4,69	4,716
110	3,32	3,317	3,296
111	2,711	2,708	$2,717$ $2,712^*$
200	2,348	2,345	$2,365$ $2,349^*$
210	2,10	2,10	1,94
211	1,917	1,914	1,908
220	1,660	1,658	$1,667$ $1,661^*$
300	1,565	1,564	1,563

^{*} Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — Москва: Гос. Из-во физ.-мат. лит., 1961.-863 с.

у табл. 2. Важливим є те, що розраховані значення d_{hkl} та їх відповідні індекси (hkl) для рефлексів, які є та які відсутні у вихідному зразку CdO, індексуються у сталу кристалічну структуру оксиду кадмію у складі нанокомпозита.

Такий результат є прийнятним, оскільки кристалічна структура оксидів металів, сформована під впливом тиску хімічної сітки полімеру та орієнтаційних механізмів зовнішніх полів, досліджувалася вперше. Те, що відбуваються зміни в кристалічній структурі CdO, підтверджують дані розмірів $(L, \, \text{нм})$ кристалітів CdO у порошку та у складі нанокомпозита (табл. 3), які показують, що середовище хімічної сітки істотно впливає на кристалічну фазу CdO. Значення коефіцієнтів послаблення рентгенівського випромінення $\text{Е}\Pi \ (\mu_{att})$ показують, що фізичні поля змінюють хімічну сітку шляхом її поляризації або орієнтації і тим змінюють її фізичні властивості. Висновок про вплив полів на структуру CdO підтверджується даними лінійчатих спектрів (рис. 2), де для порівняння наведено дані порошку CdO та нанокомпозитів $\text{E}\Pi - 3\%\text{CdO}$, сформованих за різних умов.

 $\it Taблиця 2.$ Індексування реф
лексів дифрактограм порошку CdO та нанокомпозита складу E
П-3% CdO, сформованого за нормальних умов

2θ , град	d, Å	$\frac{1000}{d^2}$	$\frac{(1000/d^2)}{\text{CF}}$	hkl	2θ , град	d, Å	$\frac{1000}{d^2}$	$\frac{(1000/d^2)}{\text{CF}}$	hkl
$17.6 \; (0.4)^*$	5,035	39,4	1	100	17,6 (0,3)	5,035	39,44	1	100
18,6 (0,1)	4,77	44	1	010	18,6	4,77	44	1	010
25 (0,05)	$3,\!56$	79	2	110	$23,2^{**}$ $(0,1)$	3,83	68,2	2	110
$27,2 \ (0,2)$	3,276	93,2	2	101	27,2 (0,15)	3,276	93,2	2	101
$30,2 \ (0,4)$	2,957	114,4	3	111	30,2 (0,4)	2,957	114,4	3	111
31,2 (0,2)	2,864	121,9	3	$\overline{1}11$	$31,4^{**} \ (0,2)$	2,847	123,4	3	$\overline{1}11$
$32,8 \ (1,0)$	2,728	134,4	3	$1\overline{1}1$	$32.8 \ (1.0)$	2,728	134,4	3	$1\overline{1}1$
35~(0,1)	2,562	152,5	4	020	35(0,1)	2,562	152,5	4	020
37~(0,15)	2,428	169,6	4	002	36,8 (0,2)	2,428	169,6	4	002
38 (0,9)	2,366	178,6	4	200	38 (0,8)	2,366	178,6	4	200
46,8 (0,12)	1,939	266	6	211	$47,2^{**}\ (0,1)$	1,932	267,9	6	211
$48,8 \ (0,1)$	1,865	287,5	_	_	48,8 (0,1)	1,865	287,5	_	_
$53,2 \ (0,05)$	1,72	338	8	221	$49,2^{**}(0,1)$	1,836	296,5	8	221
55(0,4)	1,668	369,4	9	300	55 (0,45)	1,668	359,4	9	300

^{*}Інтенсивність рефлексу у відносних одиницях.

Taблиця 3. Середній розмір кристалітів CdO у порошку та у складі нанокомпозитів та коефіцієнт послаблення рентгенівських променів цими сполуками

Зразок нанокомпозита	Середній розмір кристаліту CdO, нм	Коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів з $E=10~{ m KE}$ в
СаО порошок	24,9	2,38
$E\Pi + 3\%$ CdO н. у.	14,2	2,07
$E\Pi + 3\%$ CdO пмп	14,4	2,02
$E\Pi + 3\%$ CdO пеп	14,6	1,98
$E\Pi + 3\% (CdO - \Pi AH)$ н. у.	14,3	2,05
$\mathrm{E\Pi} + 3\% (\mathrm{CdO} - \mathrm{\Pi AH})$ пмп	14,3	1,89
$\mathrm{E\Pi} + 3\% (\mathrm{CdO} - \mathrm{\Pi AH})$ пеп	15,1	3,85
ЕП н. у.	_	1,72
ЕП пмп	_	2,20
ЕП пеп	_	1,83

^{**}Рефлекси відсутні у структурі порошку CdO.

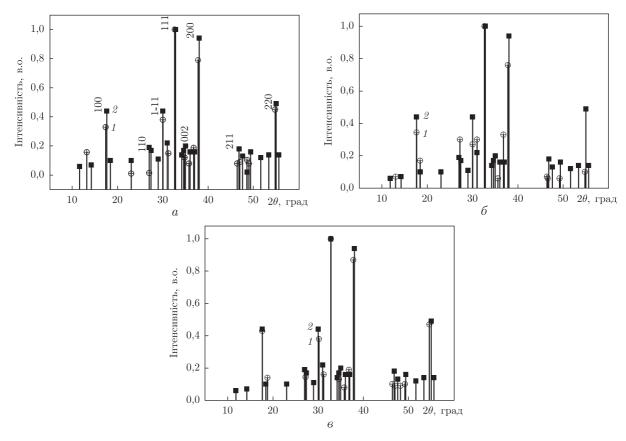


Рис. 2. Лінійчаті порівняльні спектри: a — порошку CdO (крива 1) та нанокомпозита $E\Pi$ — 3% CdO (н. у.) (крива 2); δ — порошку CdO (крива 1) та нанокомпозиту $E\Pi$ — 3% CdO (пмп) (крива 2); ϵ — порошку CdO (крива 1) та нанокомпозиту $E\Pi$ — 3% CdO (пеп) (крива 2)

Цілком актуально було порівняти структурні перетворення у ЕП, ЕП — 3% СdO і ЕП — 3% (СdO+ПAн), що впливають на динамічні механічні властивості. Зведені результати температурних залежностей динамічних (E') модулів та модулів втрат (E'') зразків наведено на рис. З. Аналіз кривих показує, що зовнішні умови отвердненя практично не впливають на температуру α -переходу ненаповненого ЕП (рис. З, a). Закономірно, що наповнювач, розпушуючи структуру ЕП, сприяє зниженню $T_{\rm c}$ полімеру. Це відкриває можливості для його фізичної модифікації, що підтверджується рис. З, δ , де $T_{\rm c}$ полімерної матриці НК змінюється відповідно до ефективності впливу певного фізичного поля. При введенні наповнювача ПАн виявляється здатність до управління температурною областю існування α -релаксації разом з умовами отвердненя НК (рис. З, a). У розглянутому ряду нанокомпозитів змінюється модуль еластичності (E') залежно від складу та умов отвердненя НК, а саме, знижується E'' нерівноважного стану ненаповненого ЕП, що разом зі зниженням $T_{\rm c}$ дає підстави припустити, що наповнювач впливає не тільки на міжмолекулярні взаємодії в НК, але й на густину зшивання сформованої сітки.

У зразках, сформованих під дією ПМП або ПЕП, присутність ПАн послаблює вплив полів на орієнтаційне впорядкування полярних молекул системи ЕП \leftrightarrow Cd⁺O⁻. Ці висновки підтверджуються обчисленням енергії активації ΔE_a , процесу розсклування ЕП [12]:

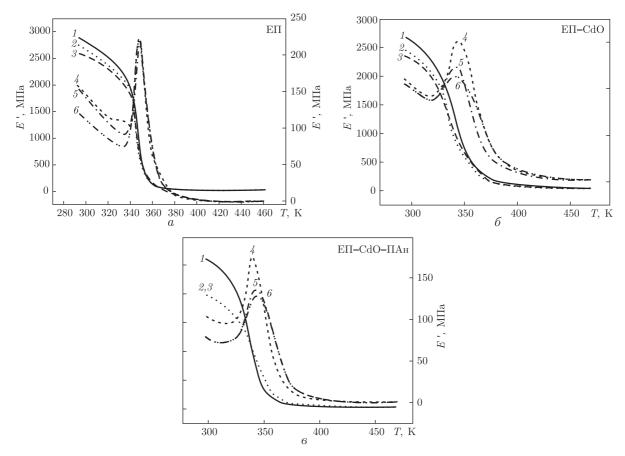


Рис. 3. Температурна залежність модуля еластичності (криві 1–3) та модуля втрат (криві 4–6), отверднених відповідно при: 1, 4 — н. у.; 2, 5 — ПМП; 3, 6 — ПЕП

$$R \ln \left(\frac{E_1''}{E_0''} \right) \left(\frac{(T_0 - T_1)}{T_0 T_1} \right)^{-1} = -\Delta E_{\mathbf{a}}, \tag{7}$$

де E_0'' та E_1'' — значення модуля втрат на його лінійній висхідній частині функції E''=f(T) при T_0 та T_1 ; R — універсальна газова константа (8,31 кДж · моль $^{-1}$).

У табл. 4 наведено залежності змін $\Delta E_{\rm a}(\kappa Дж \cdot {\rm моль}^{-1})$ від складу та умов тверднення зразків. Основний висновок з аналізу даних табл. 4— це хороша узгодженість з роботою [13] про компатебілізуючий влив ПАн на систему ЕП-CdO. Для всіх сполук, незалежно від умов отвердненя наповнення, ЕП супроводжується депресією $\Delta E_{\rm a}$ процесу розсклування, що цілком закономірно через формування вільного об'єму ЕП наповнювачем. Введення у ЕП суміші CdO+ПАН призводить до зростання $\Delta E_{\rm a}$, що пов'язано із зростанням загальної в'язкості НК внаслідок зменшення їх гетерогенності.

Таблиця 4. Залежність енергії активації процесу розсклування епоксидної матриці та нанокомпозитів

Зразки	Умови отверднення				
	н. у.	ПМП	ПЕП		
ЕΠ	98,3	109,8	175,2		
$\mathrm{E\Pi}-3\%$ CdO	25,2	28,7	11,8		
$E\Pi - 3\% (CdO + \Pi AH)$	45,3	36,3	22,8		

Автори вдячні члену-кореспонденту НАН України А. В. Рогулі за сприяння у проведенні гранулометричних досліджень оксидів металів і поради щодо застосування отриманих результатів.

- 1. Vegas A., Mattesini M. Towards a generalized vision of oxides: disclosing the role of cation and anion in determining unit-cell dimensions // Acta Cryst. 2010. 866. P. 338–344.
- 2. Devei Ma., Zhizhem Ye., Wang L. et al. Deposition and characterisation of CsO film with absolutely c-preferred orientation // Mater. Lett. 2003. 58. P. 128–131.
- 3. Gibson M., Lawrence N. Effect of least variations in the lattice constant in the lattice dynamics of nanostructured CdO // J. Appl. Sci. 2012. 12. P. 1726–1729.
- 4. Mahalingam T., Dhanasecaran V., Thanikaikarasan S., Chandramohan. R. Effect of annealing temperature on CdO thin film // Phys. Symp. AIP Conf. Proc. -2011. -1447. -P. 629–630.
- 5. Віленський В. О., Бардадим Ю. В., Юрэкенко М. В., Загорний М. М. Термомеханічні властивості нанокомпозитів складу ЕП 3%CdO та ЕП 3%(CdO + ПАн), отверднених у постійному магнітному або електричному полях // Полімер. журн. 2012. 34, № 4. C. 382–386.
- 6. $Tamura\ S$. Jpn. Patent. -1985. -61. -266435.
- 7. *Віленський В. О., Демченко В. Л.* Вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидної смоли // Полімер. журн. 2008. **30**, № 2. С. 133–140.
- 8. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев. Наук. думка. 1982. 296 с.
- 9. $\mathit{Миркин}\ \mathit{Л}.\ \mathit{И}.\ \mathit{С}$ Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Москва: Гос. изд-во физ.-мат. наук, 1961.-863 с.
- 10. Alexander L. E. X-Ray diffraction methods in polymer science. New York: Wiley, 1969. 573 p.
- 11. Dragoe N. www.hongo.ecc.u-tokyo.ac.jp.
- 12. Bower I. D. An introduction to polymer physics. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2002. 465 p.
- 13. *Віленський В. О., Гончаренко Л. А., Демченко В. Л., Бардадим Ю. В.* Деякі фізичні характеристики релаксаційної структури наповненних епоксиполімерів // Полімер. журн. 2012. **43**, № 2. С. 168–178.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ Надійшло до редакції 02.07.2013

Ю.В. Бардадым, В.О. Виленский, Ю.П. Гомза, член-корреспондент НАН Украины Ю.Ю. Керча, М.Г. Ткалич, М.М. Загорный

Корреляция кристаллической структуры и динамических механических свойств нанокомпозитов Е $\Pi - 3\%$ CdO та Е $\Pi - 3\%$ (CdO + Π AH)

Проведен первый этап рентгеноструктурного анализа нанокомпозитов $E\Pi-3\%$ CdO та $E\Pi-3\%$ (CdO + Π Ah). Установлено, что CdO не изменяет свою кристаллическую кубическую систему. Показано, что формирование химической сетки термореактопласта приводит к уменьшению продольных размеров кристаллитов CdO от 24,9 до 14,2 нм. Динамические механические исследования нанокомпозитов показали, что их формирование под влиянием ПМП или ПЕП приводит к депрессии модуля эластичности в сравнении с образцами, сформированными в обычных условиях. Оценка энергии активации процесса стеклования ЭП в зависимости от условий отвердения показала, что с использованием физических полей эту характеристику нанокомпозитов можно направленно изменять.

Y. V. Bardadym, V. O. Vilensky, Y. P. Gomza, Corresponding Member of the NAS of Ukraine Y. Y. Kercha, M. G. Tkalich, M. M. Zagorny

Correlation of crystalline structure and dynamic mechanical characteristics of nanocomposites: epoxy polymer–CdO–polyaniline

The first stage of the X-ray diffraction analysis of nanocomposites EP-3%CdO and EP-3%(CdO+PAn) is carried out. It is established that CdO does not change its crystal cubic system. Forming the chemical network of Thermoses causes decreasing the longitudinal size of crystals CdO from 24.9 down to 14.2 nm. The dynamic mechanical study of nanocomposites has shown that their forming under the action of CMF or CEF leads to a depression of the elasticity modulus in comparison with specimens, which were formed under ordinary conditions. Evaluating the dependence of the energy of activation at the glass transition of EP on the cured conditions shows that the action of physical fields allows one to directedly change this characteristic of the polymer matrix.

С. М. Зубкова, Л. Н. Русина

Особенности электронного строения поверхности (111) в кристаллах типа ${\rm A^2B^6}$

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины М. Д. Глинчук)

Для полярной поверхности (111) в кристаллах типа A^2B^6 со структурой сфалерита ZnTe, ZnS, CdTe исследованы зонная структура, локальная плотность электронных состояний (полная и послойная), а также распределение зарядовой плотности валентных электронов (3D-графики и контурные карты). Отдельно рассмотрены свойства поверхностей, заканчивающихся анионом и катионом. Численный расчет проведен самосогласованным "трехмерным" методом псевдопотенциала в рамках модели слоистой сверхрешетки. В процессе самосогласования использован оригинальный итератор, позволивший преодолеть трудности, обусловленные наличием в случае поверхности векторов обратной решетки, меньших 1 ат. ед.

Электронные свойства A^2B^6 -полупроводников, таких как ZnTe, ZnS, CdTe, благодаря большой ширине прямой запрещенной зоны, делают их весьма перспективными для применения в оптических устройствах, работающих на коротких длинах волн в диапазоне от красного света до ультрафиолета. В настоящее время их технологический потенциал очень велик. Они используются для создания высококачественных голубых и ультрафиолетовых светодиодов, УФ-фотопроводников и детекторов, контактов и p-n-переходов, структур типа МИП, ПИП, тонкопленочных микроволновых акустических резонаторов, электролюминесцентных приборов, пьезоэлектрических устройств, плоских катодов в лучевых трубках, прозрачных транзисторов, резко повышающих качество ЖК-дисплеев, делая их экраны ярче и четче, и др. Приборы могут в большей или меньшей степени стабильно работать при высоких температурах (в противоположность приборам на основе Si, Ge, GaAs). Благодаря способности интенсивного фотовозбуждения, особенно между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости в Γ -точке, они используются в солнечных элементах. Эти вещества применяются также как катализаторы при изучении фотохимических реакций [1, 2].

Роль поверхности в правильном функционировании опто- и микроэлектронных устройств трудно переоценить. Поэтому получение однозначной и достоверной физической информации об электронных свойствах поверхности (зонной структуре, плотности электронных состояний, плотности заряда валентных электронов) является важным условием обеспечения надежности опто- и микроэлектронных устройств на основе вышеназванных кристаллов. Данная работа посвящена теоретическому исследованию электронных свойств идеальной полярной поверхности (111) в полупроводниковых соединениях типа ${\rm A}^2{\rm B}^6$ со структурой сфалерита ZnTe, ZnS, CdTe.

В литературе имеется весьма мало теоретических и экспериментальных работ по этой проблеме. Так, в одной из ранних работ [3] электронные свойства поверхностей (111), (110), (100) и (0001) в ZnSe и ZnTe изучались методом дифракции электронов низких энергий, а также путем исследования энергетического распределения фотоэмиссии электронов с угловым разрешением. В [4] электронная структура полярной нереконструированной поверхности (111) в CdTe изучалась первопринципными методами с использованием гибрид-

[©] С. М. Зубкова, Л. Н. Русина, 2014

ного функционала для обменного и корреляционного потенциалов. Поляризация поверхности индуцирует внутреннее электрическое поле в слэбе, которое уменьшается с увеличением толщины слэба. В [5] для изучения атомной и электронной структуры поверхностей (110), $(10\overline{10})$ и $(11\overline{20})$ в ZnS использована sp^3 -модель. В [6] равновесная атомная структура и электронные свойства поверхности (110) в ZnS, ZnTe и ZnSe изучались в рамках теории функционала плотности.

Полная и послойная плотность состояний идеальной поверхности (111) в кристаллах типа A^2B^6 и A^2B^5 со структурой сфалерита изучалась в ранних работах методом связывающих орбиталей, сильной связи, линейной комбинации атомных орбиталей (GaN [7]). В [8] методом LMTO для (111) ZnS и CdTe рассчитаны полная, локальная и парциальная плотности состояний, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами, полученными из анализа угловой зависимости фотоэмиссионных спектров этих поверхностей.

В настоящей работе расчеты зонной структуры, полной и послойной плотностей электронных состояний, а также распределения плотности заряда валентных электронов для (111) поверхностей в ZnTe, ZnS, CdTe проводились "трехмерным" методом самосогласованного псевдопотенциала в модели слоистой сверхрешетки [9]. В этой модели поверхность представляется в виде системы тонких пленок, периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками.

Постановка задачи. Метод решения. Большая продолженная элементарная ячей-ка выбирается таким образом, что в двух измерениях она определяется самыми короткими векторами прямой решетки $a\sqrt{2}/2$, где a — постоянная решетки кристалла. В третьем измерении выбирается длинная c — ось, которая проходит в направлении [111] вдоль большой диагонали куба (таким способом кубическая структура сфалерита рассматривается как гексагональная) и охватывает M заполненных и N пустых слоев. В данной работе M=12 и N=4. Эти числа были выбраны так, чтобы можно было пренебречь взаимодействием поверхностей пленки и взаимодействием между соседними пленками.

Таким образом, задача состоит в самосогласованном решении "периодической" системы, в которой удлиненная гексагональная ячейка содержит 12 атомов для нереконструированных систем. Расчеты проведены с использованием авторского пакета программ SCPP, включающего самосогласованное решение системы уравнений метода псевдопотенциала с оригинальным итератором, позволяющим при самосогласовании в случае поверхности преодолеть трудности сходимости для малых волновых векторов (меньше 1 а. е.). В пакет входят программы расчета объемных и поверхностных (в модели слоистой подрешетки) законов дисперсии, полной и послойной плотности электронных состояний, 3D- и контурных графиков распределения полной и послойной зарядовой плотности, плотности заряда в отдельных энергетических зонах, в определенных точках зоны Бриллюэна и др. Программа легко приспосабливается к любой кристаллической структуре, реконструированным поверхностям, произвольному числу пустых и заполненных слоев, поверхностям с разными индексами. Собственный пакет программ позволяет авторам усовершенствовать, оптимизировать, расширять сферы его применения. Программа выложена на сайте Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины.

Результаты. Зонная структура. Расчет проводился с использованием 1017 плоских волн, что соответствует выбору $|G_{\max}|^2 \leqslant 4.8$ ат. ед. Плотность заряда $\rho(\vec{r})$ определялась для каждой точки \vec{r} отдельно в трехмерной сетке с N=21600 точек \vec{r} в элементарной ячейке. В расчете авторы ограничились локальными псевдопотенциалами, которые дают хорошие результаты при расчетах электронных свойств в объеме кристаллов ZnTe, ZnS, CdTe.

Зонная структура 16-слойных (... 12–4–12–4...) (111) пленок ZnTe, ZnS, CdTe вычислялась для поверхностных векторов k_{11} между точками $\Gamma(0,0)$, M(1/2,0), K(1/3,1/3) и $\Gamma(0,0)$ в двухмерной зоне Бриллюэна. Сходимость достигалась на 20–24 итерациях, когда входящий и выходящий потенциалы отличались на 0,1–0,15 эВ. Из рис. 1 видно, что особенности полученных кривых дисперсии подобны характеру зонной структуры (111) пленок ZnSe и GaAs, исследованных в [10]. Прямая и непрямая ширины запрещенных зон уменьшились по сравнению с таковыми в объеме исследуемых кристаллов. На рис. 1 видно отщепление нижних незанятых состояний от дна зоны проводимости, что существенно уменьшает ширину фундаментальной щели [11] (это отщепление хорошо видно, если зонные картинки раздвинуть по вертикали). Кроме того, одна из возможных причин этого понижения состоит в уменьшении матричных элементов кристаллического псевдопотенциала благодаря чередованию заполненных и пустых слоев в направлении, перпендикулярном поверхности (111) кристалла.

Плотность состояний. На рис. 2, 3 показаны результаты наших расчетов плотности электронных состояний (111) пленок ZnS и CdTe. Энергетический интервал, в котором построены кривые, включает всю валентную зону, фундаментальную щель и часть зоны проводимости. Сравнение рисунков показывает, что поверхностные структуры в исследованных кристаллах весьма похожи, поэтому рисунок для ZnTe авторы опустили. Каждый рисунок состоит из четырех графиков. На верхнем графике приведена кривая плотности электронных состояний в объеме кристалла, на втором — полная плотность состояний 12-слойной (111) пленки, на третьем — плотность состояний центральных слоев 6+7 и, наконец, на четвертом мы видим плотности состояний поверхностных слоев 11+12.

Кратко обсудим поверхностные структуры, представленные на этих рисунках. Прежде всего отметим, что плотность состояний центрального молекулярного слоя 6+7, отделенного пятью атомными слоями от обеих поверхностей пленки, приближается к объемной, ее можно рассматривать как проекцию объемной плотности состояний на (111) плоскость (ср. первый и третий графики на каждом рисунке).

Из анализа результатов видно, что самый большой пик оборванной связи наблюдается в (111) пленке CdTe. Заметим, что из трех исследованных нами кристаллов CdTe обладает наибольшей степенью ионности, определяемой величиной перекрытия волновых функций обоих компонентов вещества, согласно расчетам зон в [12], проведенным в приближении локальной плотности самосогласованным методом LMTO.

Распределение плотности заряда валентных электронов. В работе получены контурные карты и 3D-графики распределения зарядовой плотности валентных электронов в (111) пленках кристаллов ZnTe, ZnS, CdTe. Пленки начинаются ионами Zn (Te), Zn (S), Cd (Te) и заканчиваются ионами Te (Zn), S (Zn), Te (Cd) соответственно, всего шесть вариантов. На рис. 4 результаты проиллюстрированы на примере (111) пленки ZnTe, начинающейся ионом Zn и заканчивающейся ионом Te (верхний ряд), пленки ZnS, которая начинается ионом Zn и заканчивается ионом S (второй ряд) и пленки CdTe, начинающейся ионом Cd и заканчивающейся ионом Te (нижний ряд). Контурные карты приведены в плоскости (110), перпендикулярной плоскости поверхности (111).

Расчет показал, что в случае (111) пленки ZnTe, ZnS и CdTe средняя плотность заряда в окрестности ионов Zn и Cd равна 0.013-0.022 у. е., а вблизи ионов Te и S — 0.055-0.064 у. е. Максимальная зарядовая плотность 0.081-0.091 у. е. приходится на верхний поверхностный слой, содержащий ион Te или S с оборванной связью.

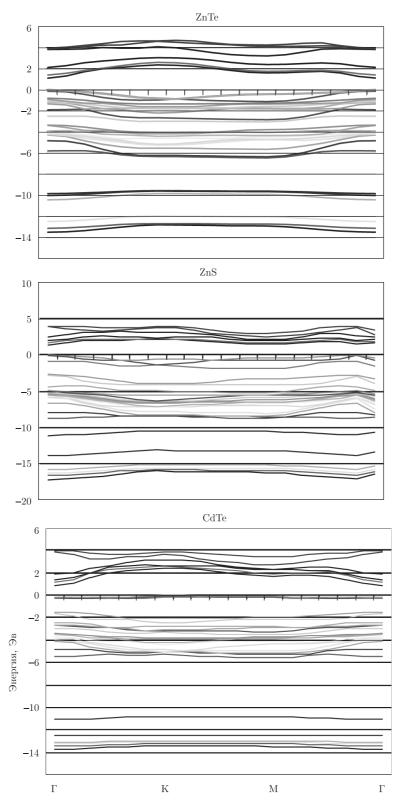


Рис. 1. Двухмерная зонная структура 12-слойных (111) пленок ZnTe, ZnS и CdTe. Уровень Ферми проходит через вершину валентной зоны

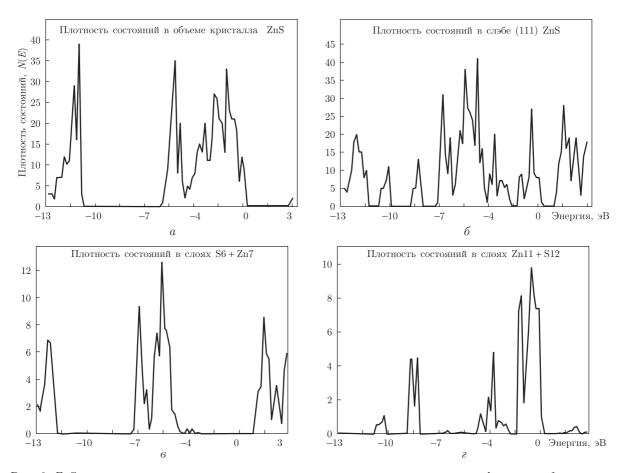


Рис. 2. ZnS: a — плотность электронных состояний в кристалле со структурой сфалерита; δ — полная плотность состояний в 16-ти слойной (111) пленке; ϵ — плотность состояний в слоях S6+Zn7; ϵ — плотность состояний в поверхностных слоях Zn11+S12

На 3D-графиках наглядно видно, как плотность валентного заряда несимметрично меняется в направлении правой и левой границ пленки. Здесь большие горбы принадлежат окрестностям анионов, а малые — окрестностям катионов.

Обсуждение результатов. Вычислены и проанализированы зонная структура, полная и послойная плотности электронных состояний, а также 3D-графики и контурные карты распределения плотности заряда валентных электронов для (111) полярных поверхностей ZnTe, ZnS, CdTe, моделируемых пленками, состоящими из 12 заполненных и четырех пустых слоев в представлении слоистой сверхрешетки.

Прямая и непрямая ширины запрещенных зон уменьшились по сравнению с таковыми в объеме исследуемых кристаллов. Этому способствует отщепление нижних незанятых состояний от дна зоны проводимости, а также уменьшение матричных элементов кристаллического псевдопотенциала благодаря чередованию заполненных и пустых слоев в направлении, перпендикулярном поверхности (111) кристалла.

Оказалось, что плотность состояний центрального молекулярного слоя, отделенного пятью атомными слоями от обеих поверхностей пленки, приближается к объемной и может рассматриваться как проекция объемной плотности состояний на (111) плоскость (см. рис. 2, 3). Величина и расположение поверхностных уровней зависит от чередования

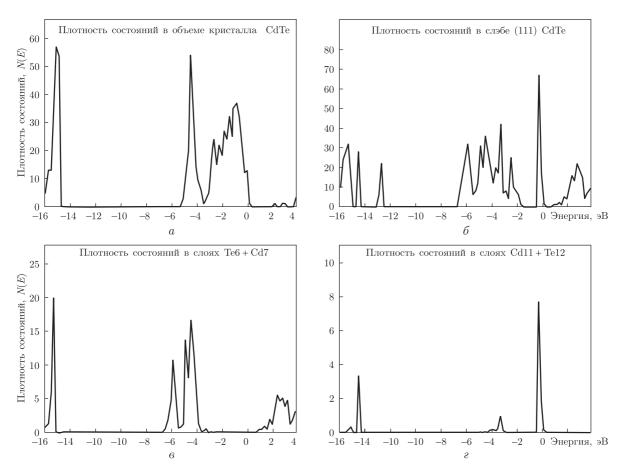


Рис. 3. СdTe: a — плотность электронных состояний в кристалле со структурой сфалерита; δ — плотность состояний в 16-ти слойной (111) пленке; ϵ — плотность состояний в слоях Te6+Cd7; ϵ — плотность состояний в поверхностных слоях Cd11 + Te12

атомов в пленке. На графиках плотности заряда хорошо видно, как подавляющая часть поверхностного заряда концентрируется вокруг анионов и тем самым определяет поведение полной зарядовой плотности. На контурных картах вблизи катионов эквизарядные линии вообще не проявляются, так как плотности заряда здесь не превышают тысячных долей у. е.

Поверхность (111) не является поверхностью раскола для кристаллов типа цинковой обманки. Ее создание требует затраты большой электростатической энергии, необходимой для разделения двух полупространств с разноименно заряженными границами. Такую поверхность получили при бомбардировке этих кристаллов ионами ${\rm Ar}^+$ с последующим отжигом в условиях сверхвысокого вакуума. На образцах GaAs и GaP были проведены эксперименты по изучению поверхностного и объемного вкладов в спектры фотоэмиссии электронов и исследованию спектров энергетических потерь электронов [13], дифракции медленных электронов [14] и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров с разрешением по углам [15].

Наши результаты получены для идеальной поверхности, которая существует только в глубоком вакууме в течение 10^{-8} с после раскола. В то же время такая поверхность, в которой все атомы остаются на своих точных объемных местах, представляет идеальную модель для теоретического изучения природы и характерных свойств поверхностных явлений

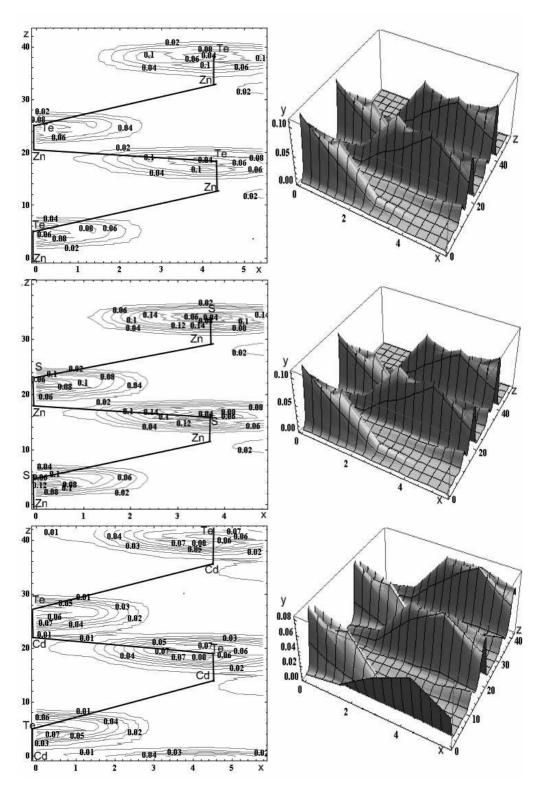


Рис. 4. Контурные карты и 3D-графики распределения плотности заряда валентных электронов в плоскости (1 $\overline{10}$), перпендикулярной поверхности (111). Верхний ряд относится к ZnTe, средний — к ZnS, нижний — к CdTe. На оси y отложена плотность заряда $\rho(\vec{r})$ (y. e.)

"в чистом виде". Далее авторы планируют расчет важнейших реальных релаксированных и реконструированных поверхностей этих и других кристаллов типа ${\rm A^3B^5}$ и ${\rm A^2B^6}$.

- 1. Зенгуил Э. Физика поверхности. Москва: Мир, 1990. 532 с.
- 2. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности Москва: Наука, 2006. 487 с.
- 3. Takahashi T., Ebina A. II-VI compound semiconductors // Appl. of Surface Sci. 1982. 11-12. P. 268–271.
- 4. Jin Li, Geyles J., Kioussis N. et al. Ab initio studies of the unreconstructed polar CdTe (111) surface // J. Electr. Mater. 2012. 41, No 10. P. 2745-2753.
- 5. Wang Y. R., Duke C. B. Atomic and electronic structure of ZnS cleavage surfaces // Phys. Rev. 1987. **B36**, No 5. P. 2763–2769.
- 6. Ferraz F. C., Watari K., Alves J. L. A. Surface electronic properties of ZnS, ZnSe and ZnTe (110) // Surface Sci. 1994. **B307–309**. –P. 959–962.
- 7. Stankiewicz B., Jurczyszyn L., Kucharczyk R., Steslicka M. Surface electronic structure of zinc-blende-type GaN (111) // Czechosl. J. of Phys. 1997. 47, No 4. P. 473–479.
- 8. Yan B. D., Feng Z. H. et al. A study of the electronic structure of ZnS (111) // Acta Phys. Sinica. 1996. 45. P. 1526–1535; Li Yong.
- 9. Schluter M., Chelicowsky J. R., Louie S. G., Cohen M. L. Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1×1) and constructed (2×1) model structures // Phys. Rev. 1975. **B12**, No 10. P. 4200–4214.
- 10. Горкавенко Т. В., Зубкова С. М., Макара В. А. та ін. Електронні властивості поверхні (111) в A_3B_5 та A_2B_6 кристалах // Укр. фіз. журн. 2011. **56**, № 2. С. 148–158.
- 11. *Кулькова С. Е., Еремеев С. В., Постников А. В. и др.* Атомная и электронная структура поверхности GaAs (001) // Физика и техника полупроводников. 2007. **41**, № 2. С. 832–839.
- 12. Christensen N. E., Salpathy S., Pawlowska Z. Bonding and ionicity in semiconductors // Phys. Rev. 1987. **B36**, No 2. P. 1032–1050.
- 13. Katnani A. D., Chadi D. J. Photoemission and theoretical studies of GaAs (111) and (-1-1-1) surfaces: vacancy model // Ibid. 1985. **B31**. P. 2554–2556.
- 14. Tong S. Y., Xu G., Hu W. Y., Puga M. W. Vacancy buckling model for the (111) surface of III-V compound semiconductors // J. Vac. Sci. Technol. 1985. **B3**, No 4. P. 1076–1078.
- 15. Katnani A. D., Sang H. W., Chiaradia P., Bauer R. S. Core level photoemission study of MBE grown GaAs (111) and (100) surfaces // Ibid. 1985. **B3**, No 2. P. 608–612.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 24.06.2013

С. М. Зубкова, Л. Н. Русіна

Особливості електронної будови поверхні (111) у кристалах типу A^2B^6

Для полярної поверхні (111) у кристалах типу A^2B^6 із структурою сфалериту і ZnTe, ZnS, CdTe досліджено зонну структуру, локальну густину електронних станів (повна і пошарова), а також розподіл зарядової густини валентних електронів (3D-графіки та контурні карти). Окремо розглянуто властивості поверхонь, що закінчуються аніоном і катіоном. Чисельний розрахунок для кристалів типу сфалериту проведено самоузгодженим "тривимірним" методом псевдопотенціалу в рамках моделі шаруватої надгратки. В процесі самоузгодження використано оригінальний ітератор, який дозволив подолати труднощі, пов'язані з наявністю у випадку поверхні векторів оберненої гратки, менших за 1 ат. од.

S. M. Zubkova, L. N. Rusina

Electronic properties of (111) surface in crystals of A^2B^6 type

Electronic band structure, local densities of states (total and layer-resolved ones), and the distribution of a charge density of valence electrons (3D-graphics and contour cards) at the (111) polar surface in ZnTe, ZnS, CdTe crystals have been studied. The properties of anion- and cation-terminated surfaces have been analyzed separately. The self-consistent three-dimensional pseudopotential method has been used for numerical calculations in the framework of a model of layered superlattice. The application of an original iterator in the self-consistent procedure allowed the difficulties associated with the surface-induced presence of reciprocal-lattice vectors shorter than 1 a. u. to be overcome.



МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 620.111:620.172:620.179.14

И.И. Папиров, П.И. Стоев

Обнаружение и исследование акустоэмиссионных эффектов при пластической деформации сталей в магнитном поле

(Представлено академиком НАН Украины А. С. Бакаем)

Исследованы особенности параметров акустической эмиссии при пластической деформации сталей Ст3 и 1Х18Н9Т в магнитном поле. Впервые обнаружены новые акустоэмиссионные эффекты, вызванные воздействием магнитного поля. В случае стали СтЗ наложение магнитного поля в процессе растяжения образцов приводит к существенному изменению спектра АЭ по амплитудам и устранению "зуба" текучести. На максимуме $A\mathcal{G}$ в области начала течения магнитное поле приводит κ активации более мелких дислокационных ансамблей с низкой амплитудой и существенному снижению роли крупных дислокационных ансамблей с высокой амплитудой в деформацию материала. Деформация в магнитном поле аустенитной стали X18H9T приводит κ дополнительной генерации сигналов АЭ, образованию перегиба на кривой общей суммы импульсов, связанного с α -мартенситным переходом, и существенному изменению характера самого спектра $A\Im$ при испытании образцов в поле и без магнитного поля. Полученные результаты указывают на то, что главной причиной влияния магнитного поля на пластическую деформацию испытанных сталей является не изменение термоактивационных параметров пластического течения, а существенная перестройка дислокационных ансамблей, участвующих в этом процессе.

Одной из фундаментальных задач физики твердого тела является изучение процессов взаимодействия поля с веществом. На протяжении последних 30 лет проводятся интенсивные исследования влияния электрических и магнитных полей на характер пластического течения разных материалов. В работах многих авторов детально изучен и описан магнитопластический эффект различных материалов [1–6].

Влияние магнитного поля на характеристики пластичности обычно связывают со многими факторами — изменением подвижности индивидуальных дислокаций, кинетическими (скоростными) особенностями движения дислокаций в магнитном поле, влиянием магнитного поля на некоторые структурные дефекты, чувствительностью самого эффекта к типу и концентрации закрепляющих примесей.

[©] И.И. Папиров, П.И. Стоев, 2014

В работах [2, 3, 7] показано, что электро- и магнитопластический эффекты фактически снижают сопротивление материала деформированию. Но, несмотря на широкое исследование и начавшееся практическое применение этих явлений, их механизмы оказываются проблематичными, и многие авторы объясняют трудности интерпретации результатов параллельным развитием нескольких физических эффектов, вносящих разные вклады в результирующее воздействие электрического и магнитного полей на процесс пластического течения твердых тел. Очевидно, что внешние поля могут оказывать воздействие на процессы генерирования и движения линейных дефектов кристаллического строения (дислокаций и вакансий), или, иными словами, на кинетику пластической деформации. На микроуровне можно говорить о влиянии внешних полей на процессы генерации дислокаций, а также на энергию активации и активационный объем движения и взаимодействия дислокаций с препятствиями в кристаллах. К сожалению, большинство этих выводов относительно влияния полей на механизмы деформации являются скорее умозрительными, нежели экспериментально доказанными.

Целью данной работы является исследование особенностей поведения параметров акустической эмиссии (АЭ) при пластической деформации сталей в магнитном поле (МП). Для изучения влияния магнитного поля на пластическую деформацию сталей мы впервые применили метод АЭ. Этот метод дает очень важную информацию о движении дислокационных ансамблей и поэтому способен пролить дополнительный свет на механизмы протекающих при пластической деформации процессов и сравнить их со сложившимся теоретическими представлениями [9].

Материал и методика эксперимента. Материалом для образцов служили две марки стали: сталь Ct3 в виде листа толщиной 2,0 мм и листовая нержавеющая сталь 1X18H9T толщиной 1,0 мм. В средней части листовой заготовки размером 260×12 мм механическим способом изготавливали образец с рабочей частью 30×6 мм.

Для снятия напряжений, вызванных механической обработкой, образцы отжигались при температуре $500~^{\circ}\mathrm{C}$ 1 час. Испытания на растяжение образцов проводились со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-4}~\mathrm{c}^{-1}$ при комнатной температуре. На испытательную машину монтировались два постоянных магнита цилиндрической формы ($\varnothing 60~\mathrm{mm}$) из Nd–Fe–B, которые создавали в области деформации образца поперечное магнитное поле напряженностью $5500~^{\circ}\mathrm{C}$. Нерабочая часть образца находилась вне магнитного поля. При растяжении образцов синхронно записывались параметры деформирования и A $^{\circ}\mathrm{C}$. Для регистрации A $^{\circ}\mathrm{C}$ использовался многоканальный акустический комплекс М400, позволяющий регистрировать и разделять сигналы A $^{\circ}\mathrm{C}$ в зависимости от их амплитуды. В качестве датчика A $^{\circ}\mathrm{C}$ использовался пьезокерамический преобразователь из керамики ЦТС-19 с резонансной частотой 180 к $^{\circ}\mathrm{C}\mathrm{C}$, обработка и анализ результатов проводили с помощью $^{\circ}\mathrm{C}\mathrm{D}\mathrm{M}$ и специально разработанных программ обработки данных [10].

Полученные результаты. Ферритная сталь Ст3. При деформации ферритной низкоуглеродистой стали Ст3 мы обнаружили несколько эффектов, связанных, во-первых, с существенным влиянием магнитного поля на кривые деформации исследуемого материала, и, во-вторых, с сопровождающими их магнитноакустическими эффектами. На рис. 1, а показаны кривые деформации образцов Ст3 при деформации без магнитного поля (кривая 1) и в МП 5500 Э (кривая 2). Видно, что отличие двух кривых наблюдается в области предела текучести и состоит в наличии "зуба" текучести при деформации образцов стали без приложения магнитного поля и его исчезновении при деформации в магнитном поле. Известно, что появление "зуба" текучести связано с дислокационным механизмом деформации: про-

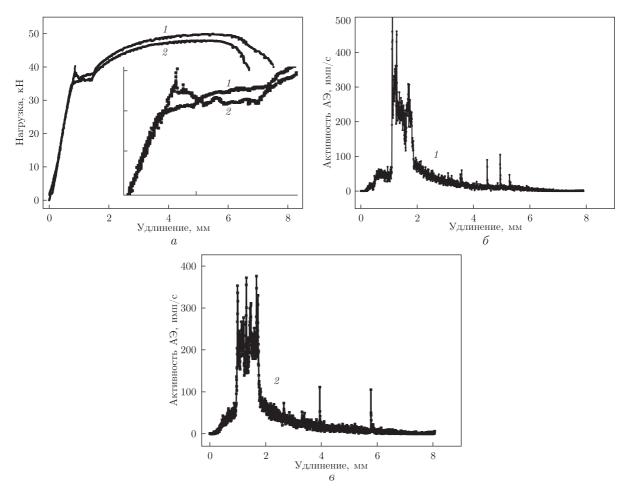


Рис. 1. Кривые деформации (a) и активность АЭ (b, a) при растяжении образцов стали Ст b без магнитного поля (кривая b) и в магнитном поле (кривая b2)

цессами интенсивного образования новых ансамблей дислокаций и отрыва их от облаков примеси, которые происходят в начале пластического течения материала.

Зависимости активности АЭ образцов в МП и при его отсутствии приведены на рис. 1, 6, 6. Видно, что в процессе растяжения образцов СтЗ в МП заметно снижается активность АЭ. Влияние МП на кривую деформации стали СтЗ и на регистрируемую АЭ наиболее сильно проявляется именно в районе "зуба" и площадки текучести. На стационарной стадии течения после окончания площадки текучести МП практически не влияет: кривые деформации и спектры АЭ здесь практически идентичны у образцов, растягиваемых без поля и в МП.

Для понимая радикального влияния МП был проведен анализ распределения амплитуд сигналов АЭ в области пластического течения. Установлено, что при растяжении без поля на максимуме активности АЭ соотношение низкоамплитудных N_{\min} и высокоамплитудных импульсов N_{\max} сравнимо между собой $N_{\min}/N_{\max}=1,17$, тогда как при растяжении в МП $N_{\min}/N_{\max}\sim 2$. Рис. 2, a иллюстрирует резкое уменьшение количества низкоамплитудных импульсов АЭ при растяжение в МП. Иными словами, МП приводит к активации более мелких дислокационных ансамблей и к существенному снижению роли крупных дислокационных ансамблей.

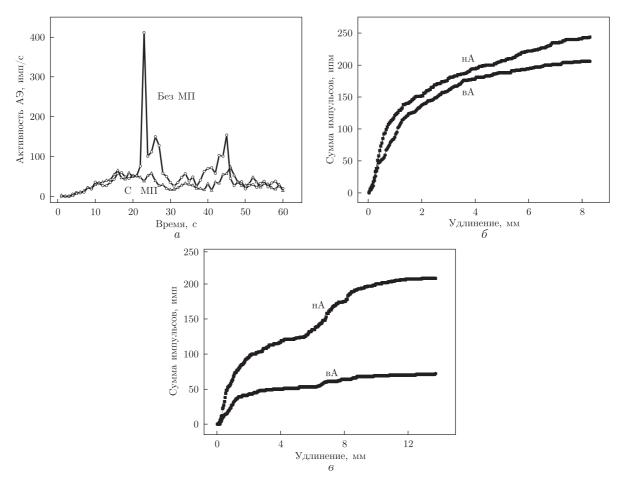


Рис. 2. Кривые активности АЭ (a) стали Ст 3 и суммы импульсов АЭ раличной амплитуды (hA-импульсы низкой, вA-высокой амплитуды) у образцов нержавеющей стали (b, a) при растяжении

Поскольку малые дислокационные ансамбли дают импульсы АЭ малой амплитуды, то они могут уходить в нерегистрируемую шумовую часть спектра, т. е. в реальной картине перераспределения дислокационных ансамблей по размерам в магнитном поле доминирующая роль низкоамплитудных сигналов в спектре АЭ может оказаться еще более существенной.

Нержавеющая сталь 1X18Н9Т. При деформации немагнитной аустенитной стали 1X18Н9Т мы обнаружили несколько магнитноакустических эффектов, существенно отличающихся от описанных выше для ферромагнитной стали Ст3. Прежде всего, оказалось, что диаграммы деформации образцов этой стали без поля и в МП подобны друг другу. Однако при таком подобии деформационных кривых спектры АЭ (рис. 3) и свойства образцов после деформации без поля и в МП существенно отличаются. Из рис. 3, a видно, что суммарное количество регистрируемых импульсов АЭ при деформации без поля приблизительно в три раза выше, чем при деформации в МП. Радикально отличается характер зависимости суммарного количества импульсов АЭ от деформации без МП (кривая 1 на рис. 3, 10 и в МП (кривая 12) — в первом случае она плавная и не имеет особенностей, во втором испытывает перегиб в области деформаций 120 на втором испытывает перегиб в области деформаций 13 на 14 на 14 на 15 на 16 на 16 на 17 на 18 на 18 на 19 на

На графике зависимости активности АЭ в МП (см. рис. 3, θ) в процессе деформации наблюдается явно различимый максимум, соответствующий аномалии на рис. 3, a.

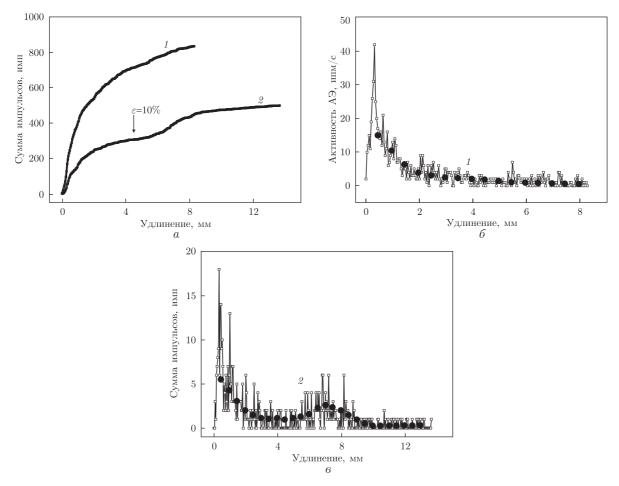


Рис. 3. Кривые зависимости зарегистрированной суммы импульсов (a) и активности АЭ при растяжении образцов нержавеющей стали без магнитного поля (b) и в магнитном поле (b)

Анализ распределения амплитуд сигналов АЭ показал, что как и в случае ферритной Ст3, существенно меняется характер самого спектра АЭ при испытании образцов в поле и без поля (рис. 2, δ , ϵ): при испытании без МП количество низкоамплитудных N_{\min} и высокоамплитудных импульсов N_{\max} сравнимо между собой $N_{\min}/N_{\max}=1,18$, тогда как при испытании в МП $N_{\min}/N_{\max}\sim 3$, т.е. низкоамплитудные импульсы доминируют.

Полученная совокупность экспериментальных данных также свидетельствует в пользу нашего предположения, что при деформации немагнитной аустенитной стали в поле существенным образом меняется структура дислокационных ансамблей, участвующих в процессе пластического течения. МП стимулирует организацию и движение меньших по величине скоплений дислокаций, а количество крупных уменьшается почти в три раза или еще больше. Регистрируемое уменьшение общего числа импульсов при деформации в МП вовсе не означает, что так происходит на самом деле — просто низкоамплитудные импульсы попадают в полосу шумов, расширяя ее. Иными словами, наложение МП способствует активации низкоамплитудных источников и существенному уменьшению роли высокоамплитудных.

Что касается аномалий на кривых спектров АЭ в процессе деформации (рис. 3), то нами установлено, что они соответствуют выпадению в процессе деформации аустенита

ферромагнитных α -мартенситных выделений. Это подтверждается прямыми измерениями намагниченности испытанных образцов.

Обсуждение результатов. Принято считать, что внешние поля влияют на изменение уровня механических напряжений, необходимых для движения дислокаций, и способны уменьшать энергию активации их термоактивированного движения, т.е. высоту барьеров при взаимодействии дислокаций со стопорами [4, 5]. Это связано с тем, что под влиянием внешних полей может измениться величина барьеров, преодолеваемых дислокациями при их движении. Скажем, вокруг точечных дефектов (вакансий или растворенных атомов) кристаллическая решетка деформируется и образуется локальное поле упругих напряжений, способное изменить здесь электрическое поле. Электроны проводимости в металле частично экранируют это поле, образуя электронное облако вокруг дефекта кристаллической решетки. Можно говорить об изменении "упругой" и "электростатической" составляющих энергии преодолеваемого барьера. Оценка влияния электрического и магнитного полей на высоту таких барьеров выполнена в работах [4, 5]. В частности, выяснено, что МП может влиять на константу экранирования, причем результирующая сила зависит от величины поля и того, какой из вкладов — диамагнитный или парамагнитный — преобладает в магнитной восприимчивости электронной подсистемы. Показано также, что для вакансий действие МП на высоту барьеров является квадратичным по напряженности поля и не зависит от природы стопора дислокации. Для закреплений в виде примесей барьеры линейно зависят от величины магнитного поля и могут достигать заметных величин уже при полях более 100 Э.

Помимо рассмотренного изменения константы экранирования в МП необходимо отдельно учитывать изменение вклада в энергию взаимодействия дефектов, обусловленного квантовой интерференцией электронных волн. Относительная роль этого эффекта будет увеличиваться с понижением температуры.

Проведенные в настоящей работе наблюдения ставят под сомнение получившие широкое распространение представления о влиянии поля на характер термоактивационного движения дислокаций, т. е. влияние поля на величину активационного объема (понижения уровня барьеров для движения дислокаций). Полученные результаты указывают на то, что главной причиной влияния поля на пластическую деформацию является не изменение термоактивационных параметров пластического течения, а существенная перестройка дислокационных ансамблей, участвующих в этом процессе.

Намагничивание некоторых аустенитных сталей в процессе обработки магнитным полем известно и подробно изучено школой В. Д. Садовского (см. [8]). Известно также, что образованию ферромагнитных α -мартенситных выделений в парамагнитном аустените способствует деформация материала [8]. Из полученных в данной работе результатов следует, что совместное влияние МП и деформации интенсифицирует процесс образования α -мартенситных выделений, причем этот эффект растет с деформацией и дополнительно увеличивается с ростом скорости деформации. Можно утверждать, что образующиеся в процессе деформации дислокационные ансамбли способствуют интенсификации образования α -мартенситных выделений.

Принципиально новыми магнитноакустическими эффектами, обнаруженными в настоящей работе, являются: дополнительная АЭ, возникающая при деформации стали в МП, образование перегиба на кривой $N(\varepsilon)$ (рис. 3, a), связанного с α -мартенситным переходом, и существенное изменение характера самого спектра АЭ при испытании образцов в поле и без поля. Мы видим, что, как и в случае ферритной стали Ст3, магнитное поле существен-

но влияет на характер и структуру дислокационных ансамблей, облегчая организацию более подвижных малых скоплений и в несколько раз ограничивая роль крупных скоплений, дающих высокоамплитудные импульсы АЭ.

Физическая природа влияния МП связана не столько с термоактивируемым движением дислокаций, сколько с безактивационными процессами движения дислокационных ансамблей и с их влиянием на образование α -мартенситных выделений в аустенитной стали при деформации. Согласно этой концепции, под влиянием внешнего магнитного поля скопления дислокаций открепляются от препятствий безактивационным путем за счет увеличения атермических сил, действующих на скопление дислокаций за счет магнитного поля. Иными словами, внешнее поле благоприятствует механическим напряжениям в движении неравновесных ансамблей дислокаций за счет безактивационного отрыва дислокационных скоплений от стопоров. Полученные данные показывают, что при этом резко меняются сами дислокационные ансамбли: при деформации без поля крупные и малые ансамбли сравнимы по количеству, при деформации в поле доминируют малоамплитудные ансамбли. В свою очередь образующиеся дислокационные ансамбли оказывают влияние на образование α -мартенситных выделений. Количество таких выделений оказывается не очень большим и не влияет на упрочнение нержавеющей стали.

Таким образом, в настоящей работе мы обнаружили несколько новых особенностей поведения параметров акустической эмиссии при пластической деформации сталей в МП, названных нами акустоэмиссионными эффектами.

Впервые наблюдаемые акустоэмиссионные эффекты состоят в следующем.

- 1. Пластическая деформация образцов ферритных и аустенитных сталей в магнитном поле существенно влияет на спектры АЭ, особенно в области предела текучести.
- 2. В случае стали Ст3 наложение магнитного поля в процессе растяжения образцов приводит к устранению "зуба" текучести и существенному изменению спектра АЭ по амплитудам.
- 3. На максимуме АЭ в области начала течения МП приводит к активации более мелких дислокационных ансамблей с низкой амплитудой и существенному снижению роли крупных дислокационных ансамблей с высокой амплитудой.
- 4. На стационарной стадии течения после окончания площадки текучести МП практически не влияет: кривые деформации и спектры АЭ здесь практически идентичны у образцов, растягиваемых без поля и в магнитном поле.
- 5. При деформации в МП аустенитной стали X18H9T кривая деформации мало меняется, но магнитное поле радикально меняет зависимость суммарного количества импульсов от деформации без магнитного поля она плавная и не имеет особенностей, а при испытании в магнитном поле испытывает перегиб в области деформаций $\varepsilon > 10\%$. Кроме того, в записываемом в процессе деформации спектре АЭ наблюдается явно различимый максимум, соответствующий указанной аномалии. Это связано с активацией магнитным полем мартенситного перехода с образованием ферромагнитной фазы.
- 6. Как и в случае ферритной стали Ст3, существенно меняется характер самого спектра АЭ при испытании образцов в поле и без поля: при испытании без магнитного поля количество низкоамплитудных N_{\min} и высокоамплитудных импульсов N_{\max} сравнимо между собой $N_{\min}/N_{\max}=1,18$, тогда как при испытании в МП $N_{\min}/N_{\max}\sim 3$, т. е. низкоамплитудные импульсы доминируют.
- 7. Полученные результаты связаны не столько с влиянием МП на термоактивированный процесс движения дислокаций и снижение высоты барьеров, сколько с безактивационным

преодолением препятствий дислокационными скоплениями в результате увеличения сил, действующих на скопление дислокаций за счет магнитного поля.

- 8. Полученные данные показывают, что при этом резко меняются сами дислокационные ансамбли: при деформации без поля крупные и малые ансамбли сравнимы по количеству, при деформации в поле низкоамплитудные импульсы доминируют.
 - 1. *Вонсовский С. В.* Магнетизм. Москва: Наука, 1971. 1032 с.
 - 2. Спицын В. И., Троицкий О. А. Электропластическая деформация металлов. Москва: Наука, 1985. 160 с.
 - 3. Громов В. Е., Зуев Л. Б., Козлов Э. В., Целлермайер В. Я. Электростимулированная пластичность металлов и сплавов. Москва: Недра, 1996. 290 с.
 - 4. *Рошупкин А. М., Батаронов И. Л.* Физические основы электропластической деформации металлов // Изв. вузов. Физика. 1996. **39**, № 3. С. 57–65.
 - 5. *Батаронов И. Л.* Механизмы влияния электрического поля и электрического тока на пластическую деформацию металлов // Дис. . . . д-ра физ.-мат. наук. Воронеж, 2007.
 - 6. Головин Ю. И. Магнитопластичность твердых тел. Москва: Машиностроение, 2003. 108 с.
 - 7. *Кравченко В. Я.* Влияние электронов на торможение дислокаций в металлах // Физика тв. тела. 1966. 8. С. 927–935.
 - 8. Сагарадзе В. В. Деформационно-индуцирумые низкотемпературные диффузионные превращения в сталях // Развитие идей академика В. Д. Садовского. Екатеринбург, 2008. С. 192–217.
 - 9. Грешников В. А., Дробот Ю. Б. Акустическая эмиссия. Москва: Изд-во стандартов, 1976. 272 с.
 - 10. *Папиров И. И.*, *Стоев П. И.* Акустическая эмиссия титана в процессе деформации // Вопр. атомной науки и техники. Сер. "Питання атомної науки та техніки". 2007. № 4. С. 184–191.

ННЦ "Харьковский физико-технический институт" НАН Украины

Поступило в редакцию 27.08.2013

І.І. Папіров, П.І. Стоєв

Виявлення і дослідження акустоемісійних ефектів при пластичній деформації сталей у магнітному полі

Досліджено особливості поведінки параметрів акустичної емісії при пластичній деформації сталей Cm3 і 1X18H9T у магнітному полі. Вперше виявлено нові акустоемісійні ефекти, що викликані дією магнітного поля. У випадку сталі Cm3 накладення магнітного поля в процесі розтягування зразків призводить до істотної зміни спектра акустичної емісії по амплітудах та до усунення "зуба" текучості. На максимумі AE в області початку течії магнітне поле приводить та до активації дрібніших дислокаційних ансамблів з низькою амплітудою та істотного зниження ролі крупних дислокаційних ансамблів з високою амплітудою у деформацію матеріалу. Деформація в магнітному полі аустенітної сталі X18H9T приводить до додаткової генерації сигналів AE, утворення перегину на кривій загальної суми імпульсів, пов'язаного з α -мартенситним переходом, та суттевої зміни характеру самого спектра акустичної емісії при випробуванні зразків у полі і без магнітного поля. Отримані результати вказують на те, що головною причиною впливу магнітного поля на пластичну деформацію випробуваних сталей є не зміна термоактиваційних параметрів пластичної течії, а істотна перебудова дислокаційних ансамблів, що беруть участь у цьому процесі.

I. I. Papirov, P. I. Stoev

Detection and research of acoustic emission effects at a plastic strain of steels in a magnetic field

The features of the behavior of the acoustic emission parameters during a plastic deformation of steels 3 and 1Kh18N9T in a magnetic field are studied. For the first time, new acoustic-emission effects which are induced by a magnetic field are found. In the case of steel 3, the application of a magnetic field in the process of deformation of the samples results in significant changes in the spectrum of the amplitudes of acoustic emission signals and the elimination of the yield "tooth". On the maximum of the acoustic emission activity in the field of strains corresponding to the beginning of flow of a metal, the magnetic field leads to the activation of smaller dislocation ensembles with low amplitudes and a substantial reduction of the role of large-size dislocation ensembles with high amplitude. The deformation in the magnetic field of austenitic steel 1Kh18N9T leads to the additional generation of acoustic signals, the formation of an inflection on the curve of the total sum of pulses associated with the α -martensitic transformation, and a significant change of the spectrum of acoustic emission signals at the test in a magnetic field and when the field is absent. The results indicate that the main cause of the influence of a magnetic field on the plastic deformation of the tested steels is not a change in the parameters of thermal activation of a plastic flow, but a significant restructuring of the dislocation ensembles participating in the process.





НАУКИ ПРО ЗЕМЛЮ

УДК 551.465(262.5)

Д.В. Алексеев

Исследование характеристик ветрового волнения в прибрежной зоне Черного моря от Одессы до устья Днепра при различных ветровых условиях

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Л. В. Черкесовым)

С использованием спектральной численной модели SWAN исследовано ветровое волнение в прибрежной зоне Черного моря от Одессы до устья Днепра. Высокое пространственное разрешение достигнуто за счет применения технологии вложенных сеток. Проанализированы параметры волн, генерируемых ветрами восьми основных румбов различной силы. Установлено, что в открытой части акватории наиболее интенсивное волнение возникает при юго-восточном, южном и юго-западном ветрах, а наименее интенсивное — при северо-восточном, северном и северо-западном. Направление волн существенно отклоняется от направления ветра только при западном и восточном ветрах. В Днепро-Бугском лимане максимальные высоты волн при ветрах различных направлений и одинаковой силы достаточно близки, изменяется лишь район их пространственной локализации.

Прибрежная зона Черного моря от Одессы до устья Днепра имеет важное транспортное, рыбопромысловое и рекреационное значение. Здесь существует несколько больших заливов, среди которых наиболее значимыми для экономики Украины являются Одесский залив и Днепро-Бугский лиман (рис. 1). Одесский залив шириной около 9 км простирается с северо-востока на юго-запад [1, т. 2]. Днепро-Бугский лиман образован вытянутым в зональном направлении Днепровским лиманом (длина — 55 км, максимальная ширина — 16,7 км) и ориентированным в меридиональном направлении Бугским лиманом (длина — 47 км, ширина — до 11 км) [1, т. 1]. С Черным морем Днепро-Бугский лиман соединяется через Кинбурнский пролив шириной 3,6 км.

В настоящее время наиболее полную информацию о характеристиках ветрового волнения в море можно получить с использованием методов численного моделирования. Выполненные для исследуемого региона работы по изучению параметров волн имеют недостаточное пространственное разрешение для описания морфологических особенностей заливов и лиманов [2, 3]. В данном сообщении представлены результаты моделирования ветрового

[©] Д.В. Алексеев, 2014

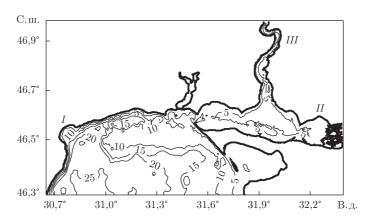


Рис. 1. Батиметрия прибрежной зоны Черного моря от Одессы до устья Днепра, м. Римскими uuppamu обозначены: I — Одесский залив; II — Днепровский лиман; III — Бугский лиман

волнения в прибрежной зоне от Одессы до устья Днепра с высоким пространственным разрешением с использованием спектральной модели SWAN [4] (Simulating Waves *Near shore*) для ветров восьми основных румбов разной силы.

1. Математическая постановка задачи и метод решения. Спектральная модель ветрового волнения SWAN [4] базируется на уравнении баланса волновой энергии

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (c_{gx}N)}{\partial x} + \frac{\partial (c_{gy}N)}{\partial y} + \frac{\partial (c_{\omega}N)}{\partial \omega} + \frac{\partial (c_{\varphi}N)}{\partial \varphi} = \frac{S}{\omega}.$$
 (1)

Здесь $N=E(t,x,y,\omega,\varphi)/\omega$ — плотность волнового действия, где $E(t,x,y,\omega,\varphi)$ — частотно-угловой спектр волнения, t — время, x и y — горизонтальные координаты, отсчитываемые на восток и север соответственно; $\{c_{gx},c_{gy}\}=c_g\Big\{\frac{k_x}{k},\frac{k_y}{k}\Big\};\ c_g=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{g}{k}}\operatorname{th}(kD)\Big(1+\frac{2kD}{\operatorname{sh}(2kD)}\Big)$ ($\{k_x,k_y\}$ — компоненты волнового вектора, $k=\sqrt{k_x^2+k_y^2},\ D(x,y)$ — глубина моря, g — ускорение свободного падения); $\omega=\sqrt{gk\operatorname{th}(kD)}$ — частота волн; φ — направление распространения волн; $c_\omega=\frac{\partial\omega}{\partial D}\frac{\partial D}{\partial t};\ c_\varphi=-\frac{1}{k}\frac{\partial\omega}{\partial D}\frac{\partial D}{\partial m}$ (m — координата, отсчитываемая по нормали к φ); $S=S_{in}+S_{nl}+S_{wc}+S_{bf}+S_{dib}$ — функция источника (S_{in} — источник энергоснабжения волн ветром [5], S_{nl} — энергия нелинейных взаимодействий спектральных гармоник [6], S_{wc} — диссипация энергии вследствие обрушения волновых гребней [4], S_{bf} — диссипация энергии за счет донного трения [4], S_{dib} — энергия обрушения волн на критических глубинах [4]).

При решении уравнения (1) на твердых боковых границах полагается E=0. По угловой переменной используется условие периодичности $E(\varphi=0)=E(\varphi=2\pi)$, по частотной переменной для ω_{\min} и ω_{\max} — условие $E(\omega_{\min})=E(\omega_{\max})=0$.

Зная плотность волнового действия $N(\omega,\varphi)$, а значит, и частотно-угловой спектр $E(\omega,\varphi)$, получаем оценки ряда спектральных характеристик волнения [4]:

высоту значительных волн (далее высота волн)

$$H_s = 4\sqrt{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} E(\omega, \varphi) \, d\omega d\varphi},\tag{2}$$

среднее направление распространения волн

$$\varphi = \operatorname{arctg}\left(\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{2\pi} \sin \varphi E(\omega, \varphi) \, d\omega d\varphi / \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{2\pi} \cos \varphi E(\omega, \varphi) \, d\omega d\varphi\right) \tag{3}$$

и средний период волн

$$\tau = 2\pi \left(\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{2\pi} \omega E(\omega, \varphi) \, d\omega d\varphi / \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{2\pi} E(\omega, \varphi) \, d\omega d\varphi \right)^{-1}. \tag{4}$$

Расчеты проводились с использованием параллельного варианта модели SWAN, установленного на вычислительном кластере Морского гидрофизического института НАН Украины. Валидация модели выполнена, согласно публикации [7], с использованием рядов приводного ветра и колебаний уровня моря за 1998–1999 гг., полученных на морской платформе "Толицыно-4", которая расположена на северо-западном шельфе Черного моря. Для повышения пространственного разрешения волновые поля рассчитывались на трех вложенных сетках, покрывавших Азово-Черноморский бассейн, северо-западную часть Черного моря и прибрежную зону от Одессы до устья Днепра (см. рис. 1) с разрешением $4,6 \times 4,5$ км, $1,6 \times 1,4$ км и 257×253 м соответственно. Угловое разрешение модели составляло 10° . По частотной координате использовалась сетка с 32 узлами в диапазоне частот от 0,04 до 2 Γ ц.

2. Анализ результатов численных экспериментов. С целью определения характеристик ветрового волнения в прибрежной зоне Черного моря от Одессы до устья Днепра был проведен ряд численных экспериментов для постоянных ветров восьми основных румбов (западного, юго-западного, южного, юго-восточного, восточного, северо-восточного, северного и северо-западного) со скоростями, м/с: 10, 15, 20, 25. При анализе результатов численного моделирования будем отдельно рассматривать открытую часть акватории и Днепро-Бугский лиман, в силу значительной изолированности их друг от друга.

Величины и пространственное распределение параметров ветрового волнения определяются силой ветра, разгоном волн и их рефракцией на особенностях береговой линии и дна. В открытой части акватории Черного моря от Одессы до устья Днепра значительный разгон имеют волны, приходящие с юга, юго-востока и юго-запада. Они характеризуются наибольшими высотами, которые достигают максимальных значений 1,6, 3,1, 4,4 м и 5,5 м у южной границы рассматриваемой акватории при южных ветрах со скоростями, м/с: 10, 15, 20, 25 соответственно. По мере приближения к берегам высоты убывают, причем у восточных и северо-восточных берегов это убывание происходит более быстро, чем у западных и северо-западных. Так, при южном ветре со скоростью 25 м/с Одесского залива достигают волны высотой до 3,5 м, а Кинбурнского пролива — высотой до 1,5 м (а на рис. 2). При юго-восточном ветре данная закономерность выражена сильнее, чем при юго-западном.

В открытой части акватории Черного моря от Одессы до устья Днепра в случаях юго-восточного, южного (а на рис. 3) и юго-западного ветров волны распространяются преимущественно по ветру. Однако у западного и восточного побережий имеет место отклонение направления их распространения в сторону меньших глубин на запад и восток соответственно. Поэтому хотя Одесский залив наиболее открыт для волн, приходящих с юго-востока, однако волноопасным оказывается и южный ветер. Причем интенсивность волнения в этих случаях практически одинакова.

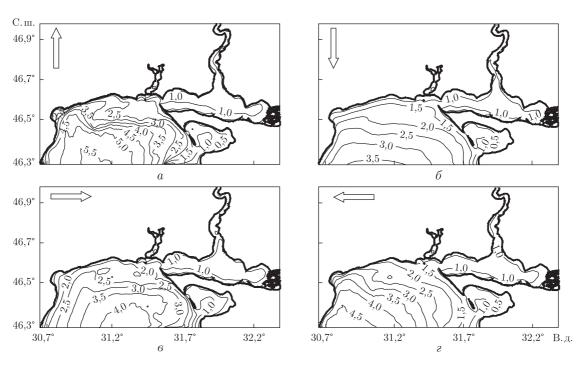


Рис. 2. Высоты волн, м при южном (a), северном (b), западном (b) и восточном (c) ветрах со скоростью 25 м/с

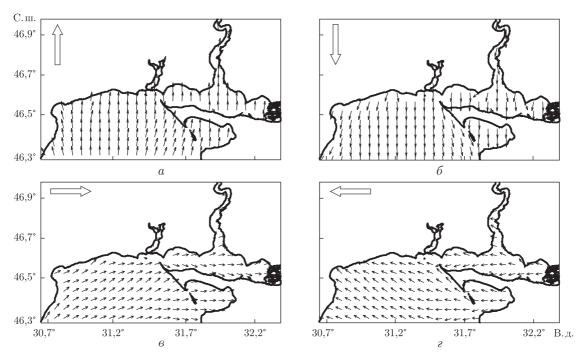


Рис. 3. Направления распространения волн при южном (a), северном (b), западном (b) и восточном (c) ветрах со скоростью 25 м/c

Пространственное распределение величин периодов волн качественно соответствует распределению их высот. Так, при южном и юго-восточном ветрах со скоростью $10~{\rm m/c}$ мак-

симальные значения периодов, равные 4 с, имеют место у южной открытой границы рассматриваемой акватории. С ростом силы ветра область с такими значениями смещается к северо-востоку в район Кинбурнского пролива, а на южной границе при скорости ветра в 25 м/c периоды достигают уже 7 c.

При северо-восточном, северном и северо-западном ветрах разгон волн определяется только протяженностью прибрежной зоны в меридиональном направлении. Это приводит к существенно меньшей интенсивности волнения, чем в случае ветров южных направлений. Действительно, при северо-восточном ветре со скоростью 10~m/c высоты волн увеличиваются от 0.4~m/s Кинбурнского пролива до 1.2~m/s м у южной границы акватории, а при ветре со скоростью 25~m/c — от 1~do~4~m соответственно. Для северного и северо-западного направлений значения высот волн оказываются незначительно меньше, а пространственное их распределение качественно иным. Так, при северо-восточном ветре увеличение высот волн происходит с северо-востока на юго-запад, а при северном (см. 6~ha рис. 2)~u северо-западном направлениях ветра изолинии высот волн ориентированы практически зонально и данное увеличение происходит с севера на юг. Отклонение направлений волн от направлений ветра, имеющее место у западного и восточного побережий, способствует их проникновению из открытой части акватории в Одесский залив (см. 6~ha рис. 3). Но, в силу малости разгонов, это не приводит к существенной интенсификации волнения и высоты волн в заливе не превышают 1,5–2,0~m при скорости ветра 25~m/c.

При изменении скорости ветра от 10 до 25 м/с максимальные значения периодов волн, достигаемые у южной границы рассматриваемой акватории, возрастают от 3,0-3,4 до 5,0-5,4 с. Пространственное их распределение близко к зональному.

Характер волнения при западном и восточном ветрах отличается от рассмотренных выше случаев (см. 6, ϵ на рис. 2). Это обусловлено отклонением направлений распространения волн к северу по всей акватории прибрежной зоны Черного моря от Одессы до устья Днепра (см. ϵ , ϵ на рис. 3), вследствие чего сюда проникает волнение с юго-востока при восточном ветре и с юго-запада — при западном. Величины разгона при этом оказываются больше протяженности рассматриваемой акватории с запада на восток, высоты и периоды волн принимают промежуточные значения по сравнению со случаями южных и северных ветров. Так, при скорости ветра 25 м/c максимальные значения высот волн при западном и восточном ветрах составляют 4,0 и 4,5 м соответственно, а максимальные периоды равны 5,6 и 6,2 с.

Пространственное распределение параметров волн в Днепро-Бугском лимане существенно иное, чем в открытой части исследуемой акватории. Это обусловлено его относительной изолированностью, вследствие чего в него могут проникать только волны, распространяющиеся в восточном направлении. В остальных случаях волны генерируются непосредственно в акватории лимана. Величина разгона определяется протяженностью лимана вдоль направления ветра, оказываясь максимальной для восточных и западных ветров и минимальной — для южных и северных.

Поля высот волн при ветрах всех направлений со скоростью 10 м/с характеризуются наличием области локальных максимумов (0,6 м) вблизи южной части Бугского лимана. Положение этой области смещается в соответствии с направлением ветра, также изменяются ее пространственные размеры. Например, при южном ветре размер области минимален и она располагается непосредственно в южной части Бугского лимана, при восточном ветре площадь данной области максимальна и она смещена к западу. У берегов высоты волн уменьшаются. Причем области с малыми значениями высот волн (менее

0,4 м) значительно шире у наветренных берегов, чем у подветренных. В северной части Бугского лимана высоты волн не превышают 0,4 м. Направления распространения волн в основном совпадают с направлениями ветра, и только при западном и восточном ветрах у южного и северного берегов они отклоняются к югу и северу соответственно. Усиление ветра до 15 и 20 м/с приводит к расширению области с наибольшими высотами волн, которые составляют 0,8 и 1,0-1,1 м соответственно. Только при северном и южном ветрах размеры этой области остаются относительно малыми. Когда скорость ветра достигает 25 м/с, область с высотами волн более 1 м распространяется практически на всю ширину Днепровского лимана (см. a—s на рис. 2). Максимальные значения при этом достигают 1,3 м. В Бугском лимане интенсивность волнения превышает 1 м, но при западном, северном и северо-западном ветрах такое волнение локализовано в южной части лимана.

Диапазон изменения периодов волн в Днепро-Бугском лимане составляет 1,2–2,2 с при ветре $10~\rm M/c$. Область с максимальными их значениями имеет место южнее Бугского лимана, и ее положение несколько меняется в зависимости от направления ветра. Усиление ветра до $15,\ 20$ и $25~\rm M/c$ приводит к росту максимальных значений периодов до $2,4,\ 2,8$ и $3~\rm c$ соответственно.

Таким образом, рассмотрено ветровое волнение в прибрежной зоне Черного моря от Одессы до устья Днепра при различных скоростях и направлениях ветра. Установлено, что в открытой части акватории наиболее интенсивное волнение возникает от южного, юго-восточного и юго-западного ветров, а наименее интенсивное — от северного, северо-восточного и северо-западного. Направления распространения волн отклоняются от направлений восточного и западного ветров к северу по всей рассматриваемой акватории. При остальных направлениях ветра волны отклоняются к востоку и западу у восточного и западного берегов соответственно. В Днепро-Бугском лимане максимальные значения высот волн при ветрах разных направлений практически одинаковы. Меняются лишь положение и размеры области их локализации.

- 2. *Атмас* экстремального ветрового волнения Черного моря / Сост. В. В. Ефимов, О. И. Комаровская. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. 60 с.
- 3. Mиньковская P. Я. Волнение в Днепровско-Бугском лимане // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. науч. тр. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1999. С. 72–78.
- $4.\ \ http://www.swan.tudelft.nl.$
- 5. Komen G. J., Hasselmann S., Hasselmann K. On the existence of a fully developed wind-sea spectrum // J. Phys. Oceanography. 1984. 14. P. 1271–1285.
- Hasselmann S., Hasselmann K., Allender J. H., Barnett T. P. Computations and parameterizations of the nonlinear energy transfer in a gravity wave spectrum. Part II: Parameterizations of the nonlinear transfer for application in wave models // Ibid. – 1985. – 15. – P. 1378–1391.
- 7. Полонский А. Б., Фомин В. В., Гармашов А. В. Характеристики ветрового волнения Черного моря // Доп. НАН України. 2011. \mathbb{N}_2 8. С. 108—112.

Морской гидрофизический институт НАН Украины, Севастополь

Поступило в редакцию 29.07.2013

Д.В. Алексеєв

Дослідження характеристик вітрового хвилювання в прибережній зоні Чорного моря від Одеси до гирла Дніпра при різних вітрових умовах

З використанням спектральної чисельної моделі SWAN досліджено вітрове хвилювання в прибережній зоні Чорного моря від Одеси до гирла Дніпра. Високе просторове розділення досягнуто за рахунок застосування технології вкладених сіток. Проаналізовано параметри хвиль, що генеруються вітрами восьми основних румбів різної сили. Встановлено, що у відкритій частині акваторії найінтенсивніше хвилювання виникае при південно-східному, південному й південно-західному вітрах, а найменш інтенсивне— при північно-східному, північному й північно-західному. Напрям хвиль істотно відхиляється від напряму вітру тільки при західному й східному вітрах. У Дніпро-Бузьському лимані максимальні висоти хвиль при вітрах різних напрямів і однаковій силі досить близькі, змінюється лише район їх просторової локалізації.

D. V. Alekseev

Investigation of wind wave parameters in the Black Sea coastal zone from Odessa to the Dniper estuary under various wind conditions

Wind waves in the Black Sea coastal zone from Odessa to the Dniper estuary are studied by using the SWAN spectral numerical model. A high space resolution is achieved due to the implementation of the nested grid technique. Parameters of waves which are generated by winds of eight basic directions and various strengths are analyzed. It is obtained that the most intensive waves in the open part of the water area are caused by south-east, south, and south-west winds, and the least intensive waves are caused by north-east, north, and north-west ones. Wave direction deflects significantly from the wind one only in cases of west and east winds. In the Dniper-Bug estuary, the maximal wave heights in cases of winds with different directions and the same strengths are close enough; only the region of their space location is changed.

В. В. Гордиенко, И. В. Гордиенко, О. В. Завгородняя

Тепловое поле северо-западной части Днепровского бассейна Днепровско-Донецкой впадины

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

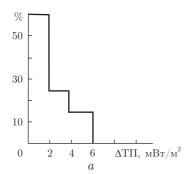
В 135 скважинах Днепровского бассейна Днепровско-Донецкой впадины установлены величины глубинного теплового потока (ТП). Определены положительные аномалии ТП, тяготеющие к зонам разломов кристаллического фундамента региона в его юго-западной части. Единичные аномальные значения встречаются также на северо-востоке, но они не объединяются в региональные аномалии. Проведено сравнение результатов геотермических исследований с различными физическими полями. Возможно, что аномалии связаны с современной активизацией рассматриваемого района.

Территория Днепровско-Донецкой впадины (ДДВ) — одна из наиболее изученных по тепловому потоку Земли (ТП) в Украине [1 и др.]. Здесь выполнено более тысячи определений ТП. Несмотря на высокую плотность сети исследований, пока не удается получить ответ на вопросы, весьма существенные для понимания природы теплового поля впадины. Не вызывает сомнений, что здесь происходит процесс современной активизации, коровый этаж которого действует, вероятно, только последние сотни тысяч лет. Об этом свидетельствуют данные сейсмологии, гравиметрии, геоэлектрики, сведения о молодых поднятиях поверхности, нефтегазоносности, гидрохимической инверсии подземных вод и др. [2]. Проявления активизации в виде локальных аномалий ТП известны в различных районах Днепровского бассейна ДДВ. По менее очевидным геотермическим данным можно наметить простирание аномальных зон регионального уровня, пересекающих впадину. Признаки продольных (по отношению к ДДВ) зон активизации внутри впадины пока не удавалось достоверно установить. Их значимость не вызывает сомнений: вместе с иными данными глубинной геофизики эти сведения позволяют районировать регион по потенциальной нефтегазоносности.

Ввиду изложенного, авторами была предпринята попытка дополнительного изучения ТП в Днепровском бассейне, что могло способствовать выделению малоинтенсивных региональных аномалий ТП и определению их простирания. В настоящем сообщении рассматриваются результаты такой работы в северо-западной части бассейна. Здесь ранее уже были установлены признаки поперечной аномалии — фрагмента протяженного возмущения теплового поля, протягивающегося через всю территорию Украины в субмеридиональном направлении. На сегодня основное внимание было сосредоточено на обнаружении продольных аномалий.

Новые определения ТП. Изучение глубинного (исправленного с учетом приповерхностных влияний) теплового потока было проведено в Монастырищенско-Софиевском, Талалаевско-Рыбальском, Глинско-Солоховском и Антоновско-Белоцерковском нефтегазоносных районах. Результаты, полученные в первом районе, уже были опубликованы и здесь не приводятся, хотя и применяются в общей схеме распределения параметра. Расчет ТП

[©] В.В. Гордиенко, И.В. Гордиенко, О.В. Завгородняя, 2014



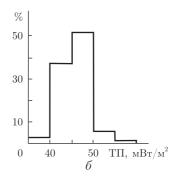


Рис. 1. Гистограммы распределения расхождений между старыми и новыми определениями теплового потока Земли (a) и площадей распространения различных величин ТП на территории северо-западной части Днепровского бассейна ДДВ (δ)

выполнен по результатам измерений температуры при испытаниях потенциально продуктивных пластов. Эти данные наряду с забойными температурами после специальной проверки были признаны наименее искаженными воздействием тепловых эффектов бурения скважин. Использовались архивные материалы каротажных экспедиций Мингео УССР и сведения, приведенные в [3].

Геотермический градиент для расчета ТП определялся в виде средней величины на базе между глубинной и приповерхностной точками. В качестве последней применялись данные многолетних измерений температуры на метеостанциях и в мелких скважинах. Для всей территории с погрешностью, заметно не влияющей на результат определения ТП, приповерхностную температуру можно считать равной 8.5° . В измеренные глубинные температуры (в диапазоне глубин 1100-6200 м) перед вычислением геотермического градиента вносились поправки, учитывающие влияния палеоклимата и инфильтрации поверхностных вод [1]. Влияние структурного фактора в рассматриваемом районе было признано незначительным. По геологическим разрезам скважин и сведениям о теплопроводности пройденных ими пород разного возраста и литологии [1, 2] были определены средние значения в интервале глубин расчета градиента. Вариации теплопроводности находятся в пределах 15%, типичные величины различаются не более 5-10%.

Расчет глубинного ТП проведен в 135 скважинах на 51 месторождении нефти и газа. Результаты представлены в табл. 1.

Установленные величины ТП изменяются в довольно широких пределах — 37—70 мВт/м², но экстремальные значения редки — основная масса (как и в полученных ранее результатах [2]) составляет (45 ± 5) мВт/м². Сопоставление новых значений ТП со старыми, установленными в тех же или соседних скважинах на одной структуре, обнаруживает расхождения, составляющие в среднем 3–4 мВт/м². Это отвечает погрешности определения, вполне сравнимой с полученной ранее — на уровне 5%. При сравнении выносимых на карту групповых определений расхождение составляет 2–3 мВт/м² (рис. 1), что отвечает ошибке около 5%. В местах достаточно плотной сети возможно проведение изолиний ТП через 5 мВт/м².

Распределение ТП в регионе. Полученные значения ТП добавлены к имевшимся прежде в северо-западной части Днепровского бассейна. Предварительно они были сгруппированы в 50 пунктах, для которых вычислены средние величины ТП. Ранее здесь ТП был известен примерно в 500 пунктах (включая данные 2012 г., не приведенные в табл. 1, —

около 30 пунктов), т.е. уплотнение сети в целом невелико, но новые данные помогли заполнить некоторые пробелы изученности. Карту теплового потока Земли региона демонстрирует рис. 2.

На рис. 2 можно видеть относительные повышения теплового потока, формирующие продольные полосы в районе юго-западного краевого разлома ДДВ и, менее отчетливо, — вблизи юго-западного краевого разлома рифейского грабена. Связь с разломами, активизированными в последние 3 млн лет [4], не видна. Естественно, для признания этих вариаций параметра аномалиями необходимо сравнить их с фоном. Представляется, что оценка фона в данном случае может быть более объективно описана характеристикой, опирающейся на относительные площади распространения значений ТП разного уровня, чем на количество этих значений (см. гистограмму на рис. 1).

Наиболее распространенными оказываются значения около $46~\mathrm{mBt/m^2}$, несколько превосходящие средние величины для впадины в целом и для Украинского щита. В пределах

 $\it Таблица~1$. Новые определения теплового потока Земли в северо-западной части Днепровского бассейна Днепровско-Донецкой впадины

С. ш.	В. д.	$T\Pi$, ${}_{\mathrm{MBT/M}^2}$	С. ш.	В. д.	$T\Pi$, м B_T/M^2	С. ш.	В. д.	${\rm T\Pi,\atop {\rm mBt/m}^2}$	С. ш.	В. д.	$T\Pi$, ${}_{\mathrm{MBT/M}^2}$
50°51′	33°10′	53	50°33′	$33^{\circ}22'$	47	50°20′	$32^{\circ}44'$	46	$50^{\circ}20'$	33°35′	49
$50^{\circ}48'$	$33^{\circ}10'$	51	$50^{\circ}32'$	$32^{\circ}31'$	47	$50^{\circ}20'$	$32^{\circ}43'$	49	$50^{\circ}20'$	$33^{\circ}36'$	49
$50^{\circ}48'$	$33^{\circ}15'$	41	$50^{\circ}32'$	$32^{\circ}32'$	50	$50^{\circ}19'$	$32^{\circ}39'$	50	$50^{\circ}20'$	$33^{\circ}37'$	45
$50^{\circ}48'$	$33^{\circ}17'$	50	$50^{\circ}32'$	$32^{\circ}40'$	41	$50^{\circ}19'$	$32^{\circ}40'$	51	$50^{\circ}20'$	$33^{\circ}49'$	47
$50^{\circ}48'$	$33^{\circ}19'$	51	$50^{\circ}32'$	$33^{\circ}30'$	40	$50^{\circ}19'$	$32^{\circ}44'$	48	$50^{\circ}19'$	$33^{\circ}49'$	47
$50^{\circ}47'$	$33^{\circ}08'$	42	$50^{\circ}32'$	$33^{\circ}31'$	46	$50^{\circ}19'$	$32^{\circ}43'$	47	$50^{\circ}18'$	$33^{\circ}20'$	48
$50^{\circ}47'$	$33^{\circ}11'$	48	$50^{\circ}32'$	$33^{\circ}32'$	44	$50^{\circ}18'$	$32^{\circ}40'$	51	$50^{\circ}17'$	$33^{\circ}00'$	44
$50^{\circ}47'$	$33^{\circ}25'$	50	$50^{\circ}32'$	$33^{\circ}41'$	48	$50^{\circ}18'$	$32^{\circ}45'$	43	$50^{\circ}17'$	$33^{\circ}02'$	45
$50^{\circ}46'$	$33^{\circ}05'$	47	$50^{\circ}31'$	$33^{\circ}31'$	47	$50^{\circ}16'$	$32^{\circ}53'$	45	$50^{\circ}17'$	$33^{\circ}20'$	51
$50^{\circ}46'$	$33^{\circ}10'$	48	$50^{\circ}31'$	$33^{\circ}30'$	46	$50^{\circ}17'$	$32^{\circ}53'$	45	$50^{\circ}17'$	$33^{\circ}33'$	46
$50^{\circ}46'$	$33^{\circ}26'$	50	$50^{\circ}31'$	$33^{\circ}40'$	46	$50^{\circ}11'$	$33^{\circ}00'$	48	$50^{\circ}16'$	$33^{\circ}33'$	43
$50^{\circ}45'$	$33^{\circ}04'$	49	$50^{\circ}31'$	$32^{\circ}31'$	46	$50^{\circ}06'$	$33^{\circ}07'$	51	$50^{\circ}16'$	$33^{\circ}38'$	45
$50^{\circ}44'$	$33^{\circ}07'$	51	$50^{\circ}31'$	$32^{\circ}39'$	41	$49^{\circ}43'$	$33^{\circ}32'$	70	$50^{\circ}14'$	$33^{\circ}46'$	46
$50^{\circ}44'$	$33^{\circ}26'$	46	$50^{\circ}31'$	$33^{\circ}22'$	47	$49^{\circ}38'$	$33^{\circ}58'$	49	$50^{\circ}14'$	$33^{\circ}47'$	49
$50^{\circ}42'$	$33^{\circ}14'$	44	$50^{\circ}30'$	$32^{\circ}30'$	45	$49^{\circ}39'$	$33^{\circ}58'$	62	$50^{\circ}14'$	$33^{\circ}51'$	45
$50^{\circ}42'$	$33^{\circ}16'$	45	$50^{\circ}30'$	$33^{\circ}22'$	46	$50^{\circ}27'$	$33^{\circ}27'$	37	$50^{\circ}13'$	$33^{\circ}50'$	44
$50^{\circ}41'$	$33^{\circ}17'$	50	$50^{\circ}30'$	$33^{\circ}30'$	46	$50^{\circ}27'$	$33^{\circ}28'$	44	$50^{\circ}11'$	$33^{\circ}54'$	44
$50^{\circ}40'$	$33^{\circ}16'$	47	$50^{\circ}30'$	$33^{\circ}39'$	46	$50^{\circ}24'$	$33^{\circ}21'$	45	$50^{\circ}10'$	$33^{\circ}25'$	46
$50^{\circ}40'$	$33^{\circ}15'$	49	$50^{\circ}30'$	$33^{\circ}40'$	48	$50^{\circ}24'$	$33^{\circ}22'$	47	$50^{\circ}08'$	$33^{\circ}23'$	45
$50^{\circ}39'$	$33^{\circ}40'$	45	$50^{\circ}30'$	$33^{\circ}46'$	47	$50^{\circ}23'$	$33^{\circ}22'$	43	$50^{\circ}07'$	$33^{\circ}23'$	44
$50^{\circ}38'$	$33^{\circ}24'$	47	$50^{\circ}30'$	$33^{\circ}45'$	48	$50^{\circ}23'$	$33^{\circ}23'$	44	$50^{\circ}07'$	$33^{\circ}58'$	43
$50^{\circ}38'$	$33^{\circ}39'$	53	$50^{\circ}30'$	$33^{\circ}35'$	46	$50^{\circ}22'$	$33^{\circ}04'$	43	$50^{\circ}06'$	$33^{\circ}24'$	48
$50^{\circ}38'$	$33^{\circ}40'$	53	$50^{\circ}29'$	$32^{\circ}46'$	44	$50^{\circ}22'$	$33^{\circ}12'$	45	$50^{\circ}06'$	$33^{\circ}25'$	51
$50^{\circ}38'$	$33^{\circ}41'$	53	$50^{\circ}29'$	$33^{\circ}27'$	45	$50^{\circ}22'$	$33^{\circ}11'$	45	$50^{\circ}06'$	$33^{\circ}58'$	43
$50^{\circ}37'$	$33^{\circ}21'$	47	$50^{\circ}28'$	$33^{\circ}27'$	43	$50^{\circ}22'$	$33^{\circ}23'$	44	$50^{\circ}02'$	$33^{\circ}41'$	45
$50^{\circ}37'$	$33^{\circ}23'$	47	$50^{\circ}28'$	$33^{\circ}45'$	44	$50^{\circ}22'$	$33^{\circ}35'$	47	$50^{\circ}00'$	$33^{\circ}39'$	44
$50^{\circ}37'$	$33^{\circ}41'$	51	$50^{\circ}25'$	$33^{\circ}46'$	45	$50^{\circ}22'$	$33^{\circ}36'$	48	$50^{\circ}01'$	$33^{\circ}39'$	45
$50^{\circ}37'$	$33^{\circ}40'$	53	$50^{\circ}23'$	$33^{\circ}49'$	45	$50^{\circ}22'$	$33^{\circ}37'$	46	$49^{\circ}59'$	$33^{\circ}45'$	44
$50^{\circ}36'$	$33^{\circ}18'$	49	$50^{\circ}22'$	$32^{\circ}42'$	47	$50^{\circ}21'$	$33^{\circ}11'$	46	$49^{\circ}58'$	$33^{\circ}52'$	44
$50^{\circ}36'$	$33^{\circ}23'$	47	$50^{\circ}21'$	$33^{\circ}55'$	47	$50^{\circ}21'$	$33^{\circ}35'$	49	$49^{\circ}55'$	$33^{\circ}36'$	57
$50^{\circ}36'$	$33^{\circ}27'$	48	$50^{\circ}21'$	$32^{\circ}37'$	43	$50^{\circ}21'$	$33^{\circ}36'$	44	$49^{\circ}47'$	$33^{\circ}51'$	55
$50^{\circ}36'$	$33^{\circ}08'$	48	$50^{\circ}20'$	$32^{\circ}39'$	52	$50^{\circ}21'$	$33^{\circ}37'$	46	$49^{\circ}52'$	$33^{\circ}48'$	46
50°35′	$33^{\circ}26'$	53	50°20′	$32^{\circ}38'$	52	49°48′	33°50′	53			

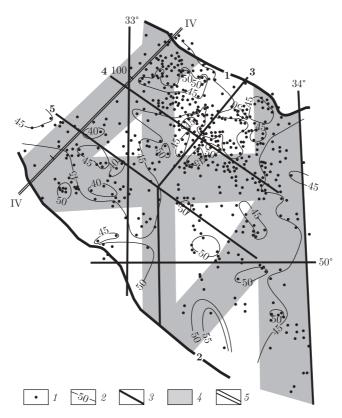


Рис. 2. Распределение глубинного теплового потока в северо-западной части Днепровского бассейна ДДВ: 1- пункты определения ТП; 2- изолинии ТП, мВт/м²; 3- основные глубинные разломы (1 и 2- северо-восточный и юго-западный краевые разломы ДДВ, 3- Западно-Ингулецкий, 4, 5- краевые разломы рифейского грабена ДДВ); 4- зоны разломов, активизированных в последние 3 млн лет [4]; 5- профиль ГСЗ IV

упомянутой цепочки повышений ТП у юго-западного разлома ДДВ его средняя величина равна $53~{\rm MBT/m^2}$. Возмущение несколько превосходит удвоенную погрешность, т.е. находится на грани достоверно выделяемой аномалии. Так же на грани достоверности оказываются немногочисленные понижения ТП до значений менее $40~{\rm MBT/m^2}$: в их пределах среднее значение составляет около $38–39~{\rm MBT/m^2}$.

Возможен и другой подход к выделению аномалии — путем сопоставления экспериментальных значений с расчетными, полученными в предположении отсутствия активного тепломассопереноса в недрах.

Обсуждение результатов. Значения теплогенерации (ТГ) определялись по скоростному разрезу вдоль профиля ГСЗ IV, пересекающего рассматриваемый регион (см. рис. 2). Сложность расчета ТГ в данном случае обусловлена тем, что связь скорости продольных сейсмических волн и теплогенерации коровых пород установлена для случая нормальной платформенной температуры в коре. На изучаемой территории весьма вероятной представляется современная активизация, соответственно температуры в средней и нижней частях коры выше на сотни градусов Цельсия [2]. Поэтому перед началом вычислений распределение скоростей было исправлено с учетом повышенной температуры как в центральной части предполагаемой зоны активизации, так и на ее периферии. Считалось, что повышение температуры на 100 °C понижает скорость на 0,06 км/с (рис. 3).

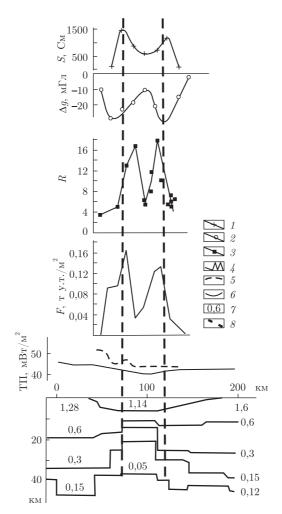


Рис. 3. Сравнение теплового потока в регионе с геолого-геофизическими признаками современной активизации:

1 — суммарная продольная электропроводность (S) средней части земной коры; 2 — мантийная гравитационная аномалия; 3 — изотопное отношение гелия; 4 — плотность запасов месторождений углеводородов; 5 — осредненное распределение $T\Pi$; 6 — расчетное распределение $T\Pi$; 7 — радиогенная теплогенерация пород, мк $Bt/м^3$; 8 — краевые разломы рифейского грабена

Для сравнения с расчетным ТП использовалась кривая изменения параметра, полученная по осреднению в скользящем окне с привлечением всей информации. В общем, аномальность теплового потока фиксируется на том же, почти достоверном, уровне, что и при упрощенном подходе к ее выявлению, и только в юго-западной части бассейна — вблизи соответствующих разломов на краях ДДВ и рифейского грабена. Вторая пара разломов не сопровождается заметным возмущением (см. рис. 3).

Отметим, что современная активизация несомненна. На рассматриваемой территории в последние миллионы лет появились поднятия поверхности амплитудой более 50 м, отсутствующие северо-западнее. Выявлена проводящая зона в средней части коры с суммарной продольной проводимостью до 1500 См, обнаружена мантийная гравитационная аномалия интенсивностью более 20 мГл, небольшая, но вполне достоверная аномалия изотопии гелия с R до 18 ($R = {}^{3}{\rm He}/{}^{4}{\rm He}\cdot 10^{8}$) (см. рис. 1) [2]. Все эти возмущения достигают максимума

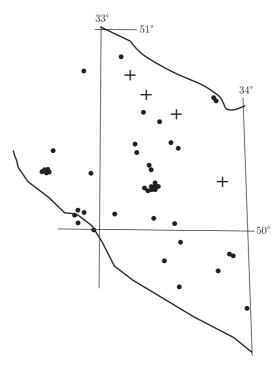


Рис. 4. Распределение в регионе пунктов с величиной ТП 50 и более м $\mathrm{Br/m}^2$ (точки) и зон аномально высоких пластовых давлений (кресты) [3]

вблизи краевых разломов рифейского грабена. Так же ведет себя плотность запасов углеводородов. Этот параметр определен следующим образом. Все запасы месторождений (нефть, газ, конденсат) [3] переведены в тонны условного топлива. Полученные цифры просуммированы в пределах полос шириной 0,1 ширины впадины и поделены на их площади. Практически все запасы сконцентрированы вблизи упомянутых краевых разломов рифейского грабена. Аномалии изотопии гелия и мантийная гравитационная однозначно указывают на существование мантийного этажа процесса современной активизации впадины (см. рис. 3).

Вероятно, тепломассоперенос в верхней части коры слишком молод, чтобы создать вокруг каналов, выводящих с больших глубин нагретые флюиды с углеводородами, территориально значительные ореолы горячих пород. Аномалии представлены только локальными всплесками ТП, заметно не проявляющимися в осредненной кривой. Аномалии ТП в отдельных пунктах распространены довольно широко (рис. 4). Они представлены во всех частях бассейна, а не только в юго-западной. Почти вся территория находится в области распространения гидрохимической инверсии, указывающей на недавнее поступление в залежи углеводородов глубинных флюидов. На активный глубинный процесс указывают и зоны аномально высоких пластовых давлений (см. рис. 4), в основном зафиксированные вблизи северо-восточного разлома рифейского грабена (см. рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования глубинного теплового потока в части ДДВ позволили уточнить распределение параметра и более обоснованно рассмотреть вопрос о выделении аномалий, предположительно связанных с современной активизацией. В юго-западной части региона эти возмущения удалось диагностировать достоверно, в северо-восточной — только по отдельным локальным повышениям ТП, не образующим региональной аномалии.

- 1. Гордиенко В. В., Гордиенко И. В., Завгородняя О. В., Усенко О. В. Тепловое поле территории Украины. Київ: Знання України, 2002. 170 с.
- 2. Гордиенко В.В., Гордиенко И.В., Завгородняя О.В., Ковачикова С., Логвинов И.М., Пек Й., Та-расов В.Н., Усенко О.В. Днепровско-Донецкая впадина (геофизика, глубинные процессы). Київ: Корвін прес, 2006. 142 с.
- 3. *Атлас* родовищ нафти і газу України: В 6 т. / За ред. М. М. Іванюти та ін. Львів, 1998–1999. Т. 1–6.
- 4. Верховцев В. Г. Новітні вертикальні рухи земної кори території України, їх взаємовідношення з лінійними та кільцевими структурами // Енергетика Землі, її геолого-екологічні прояви, науково-практичне використання. Київ: ВПЦ "Київський університет", 2006. С. 129–137.

Институт геофизики им. С. И. Субботина НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 26.06.2013

В. В. Гордієнко, І. В. Гордієнко, О. В. Завгородня

Теплове поле північно-західної частини Дніпровського басейну Дніпровсько-Донецької западини

У 135 свердловинах Дніпровського басейну Дніпровсько-Донецької западини встановлено величини глибинного теплового потоку (ТП). Визначено додатні аномалії ТП, що тяжіють до зон розломів кристалічного фундаменту регіону в його південно-західній частині. Одиничні аномальні значення зустрічаються також на північному сході, але вони не об'єднуються в регіональні аномалії. Проведено порівняння результатів геотермічних досліджень з різними фізичними полями. Можливо, що аномалії пов'язані з сучасною активізацією району, що розглядається.

V. V. Gordienko, I. V. Gordienko, O. V. Zavgorodnjaja

Heat field of the north-west part of the Dnieper basin of the Dnieper-Donets depression

The values of the deep heat flow were studied in 135 boreholes. The positive anomalies were detected. The anomalies have correlation with a fault zones in the crystalline foundation in south-west part regions. Single anomalous values occur in the north-east, but they are not combined into regional anomalies. A comparison of the results of geothermal studies with different physical fields was performed. The positive anomalies possibly correspond to the recent activation of this region.

Академик НАН Украины **В. А. Иванов**, член-корреспондент НАН Украины **Л. В. Черкесов**, **Т. Я. Шульга**

Изучение влияния параметров атмосферных возмущений на волны, течения и процесс трансформации загрязнения различных начальных размеров в Азовском море

Представлены результаты исследования методом математического моделирования влияния на течения и волны в Азовском море однородных по пространству и времени ветров зональных направлений (северо-западного, западного и юго-западного). Выполнен анализ физических закономерностей распространения пассивной примеси в Азовском море различной начальной площади с учетом стационарных течений.

В настоящее время наблюдается определенное несоответствие между уровнем знаний о гидродинамических процессах в прибрежно-шельфовой зоне Азовского моря и необходимостью эффективного прогнозирования возможных экологических изменений вследствие ее интенсивного экономического освоения, усиливающегося в последние годы. Имеются научные публикации [1–4], посвященные исследованию волнового режима для типичных полей ветра, характерных для этого региона. При изучении трансформации примеси генератором движения водной среды рассматривались постоянный ветер [1, 2] и усредненный на определенных промежутках времени [5].

В данном сообщении методом математического моделирования анализируется влияние однородных по пространству и времени характерных [6] для Азово-Черноморского региона ветров зональных направлений (северо-западного, западного и юго-западного) на течения, волны и трансформацию областей загрязнения различной начальной площади.

1. Введем прямоугольную систему координат, в которой ось x — направлена на восток, y — на север, z — вертикально вверх. Математическая модель основывается на уравнениях движения и неразрывности с использованием приближения гидростатики [7, 8]. При этом u, v, w — проекции скорости по осям x, y, z; t — время; p — давление; ρ — плотность; g — ускорение свободного падения; f — параметр Кориолиса; $\zeta(x,y,t)$ — профиль свободной поверхности.

Коэффициент горизонтальной вязкости A_M вычисляется с использованием модели подсеточной вязкости [9] в зависимости от горизонтальных градиентов скорости:

$$A_M = \frac{1}{2} C_M \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2}.$$
 (1)

Соотношения для расчета коэффициентов вертикальной вязкости K_M и турбулентной диффузии K_H в соответствии с полуэмпирической моделью [10, 11] имеют вид:

$$K_M = qlS_M; \qquad K_H = qlS_H.$$
 (2)

[©] В. А. Иванов, Л. В. Черкесов, Т. Я. Шульга, 2014

Здесь C_M , S_M и S_H — эмпирические константы. Данная параметризация основана на решении двух дополнительных уравнений в частных производных для определения кинетической энергии турбулентности ($q^2/2$) и макромасштаба турбулентности (l):

$$\frac{dq^2}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_q \frac{\partial q^2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\epsilon_q \frac{\partial q^2}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\epsilon_q \frac{\partial q^2}{\partial z} \right) + 2 \left(P_S - \frac{q^3}{B_1 l} \right), \tag{3}$$

$$\frac{dq^2l}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_q \frac{\partial q^2l}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\epsilon_q \frac{\partial q^2l}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\epsilon_q \frac{\partial q^2l}{\partial z} \right) + lE_1 P_S +$$

$$+ lE_1 E_3 \frac{g}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} - \frac{1}{v_s^2} \right) - \frac{q^3}{B_1} \left(1 + E_2 \left(\frac{l}{kL} \right) \right)^2. \tag{4}$$

При этом $P_S=qlS_z\bigg(\bigg(\frac{\partial u}{\partial z}\bigg)^2+\bigg(\frac{\partial v}{\partial z}\bigg)^2\bigg)$ — скорость генерации турбулентности за счет вертикального сдвига скорости течения. Коэффициент S_z определяется по формуле

$$S_z = A_2(1 - 6A_1/A_2)(1 - (3A_2B_2 + 18A_1A_2)G_H),$$

где $G_H=-\frac{l^2}{q^2}\frac{g}{\rho_0}\frac{\partial\rho}{\partial z};\;L=(\zeta-z)^{-1}+(H-z)^{-1};\;\epsilon_q=0,2;\;k=0,4$ — постоянная Кармана; $A_1=0,92;\;A_2=0,74;\;B_1=16,6;\;B_2=10,1;\;C_1=0,08;\;E_1=1,33;\;E_2=0,025$ — эмпирические постоянные.

Для решения уравнений (3), (4) имеют место следующие граничные условия:

$$q^{2}|_{z=\zeta} = B_{1}^{2/3}u_{0}^{2}, \qquad l|_{z=\zeta} = 0; \qquad q^{2}|_{z=-H} = B_{1}^{2/3}u_{b}^{2}, \qquad l|_{z=-H} = 0;$$
 (5)

$$w\big|_{z=\zeta} = \frac{\partial \zeta}{\partial z} + u \frac{\partial \zeta}{\partial x} + v \frac{\partial \zeta}{\partial y}; \qquad K_M \left(\frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial v}{\partial z} \right) \Big|_{z=\zeta} = (\tau_{0x}, \tau_{0y}). \tag{6}$$

В этом случае u_0 и u_b — скорости в поверхностном и придонном слоях соответственно; $\tau_{0x} = C_a W_x |\mathbf{W}|$ и $\tau_{0y} = C_a W_y |\mathbf{W}|$ — проекции касательных напряжений скорости ветра (W) на высоте 10 м над уровнем моря [7]; C_a — эмпирический коэффициент поверхностного трения [12], который зависит от скорости ветра:

$$10^{3}C_{a} = \begin{cases} 2.5, & |\mathbf{W}| > 22 \text{ M/c}, \\ (0.49 + 0.0065|\mathbf{W}|), & 8 \leq |\mathbf{W}| \leq 22 \text{ M/c}, \\ 1.2, & 4 \leq |\mathbf{W}| \leq 8 \text{ M/c}, \\ 1.1, & 1 \leq |\mathbf{W}| \leq 4 \text{ M/c}. \end{cases}$$
(7)

На дне (z = -H(x,y)) равна нулю нормальная составляющая скорости жидкости, придонные касательные напряжения связаны со скоростью квадратичной зависимостью [7]:

$$\left. \left(w + u \frac{\partial H}{\partial x} + v \frac{\partial H}{\partial y} \right) \right|_{z=-H} = 0, \qquad K_M \left(\frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right|_{z=-H} = (\tau_{1x}, \tau_{1y}). \tag{8}$$

Здесь $\tau_{1x} = C_b u_b \sqrt{u_b^2 + v_b^2}$ и $\tau_{1y} = C_b v_b \sqrt{u_b^2 + v_b^2}$ (где C_b — коэффициент донного трения, который вычисляется по формуле $C_b = k^2/\ln^2(h_b/z_0)$ (h_b — шаг по вертикали в придонном

слое, $z_0 = 0{,}003$ м — параметр шероховатости донной поверхности)). На боковых границах выполняются условия прилипания. В качестве начальных (t=0) принимаются условия отсутствия движения жидкости и колебаний свободной поверхности до включения атмосферных возмущений.

Для расчета распространения примеси концентрации C(x, y, z, t) используется уравнение переноса и диффузии, при этом на свободной поверхности и в придонном слое к динамическим граничным условиям добавляются условия отсутствия потоков примеси через свободную поверхность, боковые стенки и дно бассейна [7].

Начальная область загрязнения для всех рассматриваемых далее видов атмосферных возмущений в момент установления движения жидкости ($t_0 = 48$ ч) расположена в поверхностном слое:

$$C(x, y, z, t_0) = \begin{cases} 1, & r \leqslant R, & 0 \geqslant z \geqslant -z_1, \\ 0, & r > R, & z \leqslant 0; & r \leqslant R, & z < -z_1, \end{cases}$$

$$(9)$$

где C(x,y,z,t) — концентрация загрязнения; r — расстояние от центра начальной области загрязнения до точки, в которой вычисляется концентрация; R — ее радиус; z_1 — толщина верхнего расчетного слоя.

В качестве параметров, характеризующих эволюцию пассивной примеси, выбраны: время рассеивания загрязнения (t_d) , коэффициент максимальной площади ее распространения на различных горизонтах $(K_{\rm max})$. При этом $K_{\rm max} = S_{\rm max}/S_0$, где S_0 — площадь области начального загрязнения в поверхностном слое; $S_{\rm max}$ — наибольшее значение площади загрязнения на рассматриваемом горизонте в процессе трансформации примеси. Условием полного рассеивания загрязнения принимается величина концентрации, не превышающая $2.5 \cdot 10^{-2}$ во всей акватории моря.

Для численной реализации выполняется переход от координаты z к сигма-координате [1, 7, 13]. В этом случае алгоритм решения базируется на применении двухслойных разностных схем. Используются равномерные шаги по горизонтальным координатам Δx , Δy и по координате σ . Выбор шагов интегрирования по временным и пространственным координатам осуществляется в соответствии с критерием устойчивости для баротропных волн [14]. Топография дна на модельную сетку интерполирована с использованием массива глубин, приведенного в навигационных картах. Отклонения уровня моря анализируются на девяти станциях, расположенных вблизи крупных населенных пунктов.

2. В первой серии численных экспериментов исследуется влияние различных направлений и скоростей постоянного ветра на сгонно-нагонные процессы и течения, возникающие в море. Вследствие относительно симметричной конфигурации берегов, весьма однородных глубин и небольших размеров моря, характеристики волн при различных направлениях ветра меняются незначительно. Над Азовским морем преобладают [6, 15] ветры зональных направлений (северо-западное, западное и юго-западное), которые в общей циркуляции атмосферы обусловливают обмен воздуха между различными широтами Земли.

Максимальные величины скоростей стационарных течений ($\mathbf{U}_{\rm st}$, м/с), вызванных постоянным ветром двух скоростей и трех характерных направлений, демонстрирует табл. 1. Здесь указаны координаты $\mathbf{U}_{\rm st}$ и время их достижения на различных глубинах Азовского моря. Из анализа приведенных данных следует, что наибольшие скорости движения жидкости в море достигаются при северо-западном ветре, а наименьшие — при западном. Так, в случае действия ветра наибольшей из рассматриваемых скоростей (15 м/с) величины $\mathbf{U}_{\rm st}$ при северо-западном ветре больше, чем при западном в 1,18, 1,17, 1,15 и 1,19 раз на

глубинах 1, 3, 5 и 10 м соответственно. Превышение скоростей течений, возникающих при северо-западном ветре, составляет не более 16% относительно скоростей течений, вызванных западным ветром. При этом для данных скоростей и направлений ветра значения \mathbf{U}_{st} убывают с ростом глубины на каждом из указанных интервалов не более чем на 5%.

Для рассматриваемых величин и трех направлений скоростей ветра в случае установившегося движения жидкости в табл. 2 представлены максимумы нагонов и сгонов на береговых станциях Азовского моря. Анализ приведенных здесь данных, свидетельствует о том, что ветер одного направления, но большей скорости, увеличивает предельные значения сгонов и нагонов на 31 и 80% для скоростей 5 и 15 м/с соответственно.

Ветры одной и той же величины скорости, но различных ее направлений (от юго-западного к северо-западному), могут приводить к изменению районов максимальных значений нагонов. Так, постоянные юго-западный и северо-западный ветры со скоростью $15~{\rm m/c}$ вызывают наибольшие нагоны на ст. Таганрог (204 см) и Приморско-Ахтарск (102 см) соответственно.

В то же время под действием скоростей ветра (рассматриваемых величин и направлений) изменения районов максимальных сгонов не происходит. Во всех случаях наибольшие значения сгонов достигаются на ст. Геническ. При этом для ветра 15 м/с максимальная величина сгона (139 см) имеет место для западного направления. Отметим так же, что для одной и той же величины скорости, но разных направлений ветра, в одном и том же береговом районе могут быть и нагоны и сгоны. На ст. Мариуполь при 15 м/с возникают нагоны (119 и 88 см) для юго-западного и западного направлений и сгон (42 см) для северо-западного.

Из анализа изолиний, приведенных на рис. 1, следует, что для ветра 15 м/с всех трех направлений имеет место в каждом случае одна узловая линия в центральном районе моря, ориентированная перпендикулярно направлению действующего ветра. При этом к юго-западу от нее происходит увеличение уровня моря, к северо-западу — уменьшение. Как видно

Таблица 1

Горизонт, м		$\mathbf{W}_{\mathrm{st}}^{1}=5\ \mathrm{m/c}$		$\mathbf{W}_{\mathrm{st}}^2 = 15 \; \mathrm{m/c}$			
торизопт, м	юзапад	запад	сзапад	юзапад	запад	сзапад	
0	0,14	0,16	0,18	0,66	0,72	0,74	
3	0,11	0,13	$0,\!15$	$0,\!54$	0,61	0,62	
5	0,09	0,10	0,12	0,41	0,51	0,53	
10	0,07	0,08	0,10	0,32	0,37	0,39	

Таблица 2

Береговые		$\mathbf{W}_{\mathrm{st}}^{1}=5\ \mathrm{m/c}$		$\mathbf{W}_{\mathrm{st}}^2 = 15~\mathrm{m/c}$			
станции	юзапад	запад	сзапад	юзапад	запад	сзапад	
Геническ	- 9	-12	-8	-96	-139	-101	
Бердянск	3	-4	-6	46	-47	-78	
Мариуполь	13	10	-4	119	88	-42	
Таганрог	22	21	6	204	180	52	
Ейск	13	14	6	117	123	63	
ПримАхтарск	7	10	9	86	117	102	
Темрюк	-5	6	7	-41	73	89	
Опасное	-6	4	5	-59	41	72	
Мысовое	-8	-6	4	-92	-65	47	

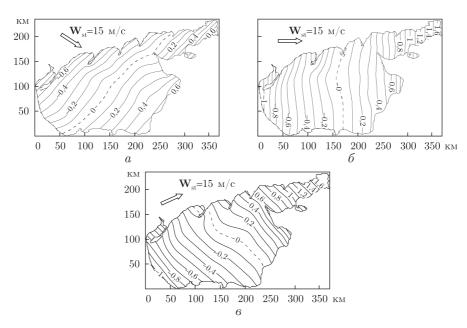


Рис. 1. Изолинии уровня (M) Азовского моря, обусловленные действием постоянных ветров трех направлений со скоростью 15 м/с: юго-западного (a), западного (δ) и северо-западного (a) в случае установившихся движений жидкости

из рисунка, при северо-западном ветре область наименьших высот волн смещается в сторону юго-западной части моря (a). При западном и юго-западном ветрах той же скорости (b, a) область наименьших высот волн (узловая линия) располагается над центральной частью моря с некоторым смещением к югу.

3. В следующей серии численных экспериментов поставим своей целью получить оценку влияния скорости и направления зональных ветров на трансформацию области загрязнения в центральном районе Азовского моря (A_0) . Известно [16], что основными источниками поступления загрязняющих веществ в морскую среду являются реки, ливневые стоки и сточные коллекторы бытовых вод вблизи больших городов. Часть из них действуют в режиме мгновенных сбросов (например, ливневые канализации).

Полагаем, что в момент их выброса $(t_0=48\ \text{ч})$ на поверхность моря центр области (12) находится в пункте A_0 с координатами: $x_0=110\ \text{км},\,y_0=145\ \text{км}$. Радиусы этих областей при $t=t_0$ в рассматриваемых экспериментах принимаем равными $6,364,\,9$ и 12,728 км. При этом площадь каждой из них составляет $S_0/2,\,S_0$ и $2S_0$ соответственно $(S_0=254\ \text{км}^2)$. Отметим, что при $t\geqslant t_0$ скорости течений для всех характеристик ветра не зависят от времени.

Дальнейшее изменение концентрации загрязняющих веществ и занимаемой им области определяются в основном течениями, существенно зависящими от характеристик действующего ветра. В численных экспериментах для изучения механизмов переноса и трансформации загрязняющих веществ используются поля постоянного ветра трех направлений, указанных в п. 2.

В численном эксперименте с наименьшей начальной площадью загрязнения $(S_0/2)$ при скорости ветра 5 м/с максимум ее площади $(K_{\rm max}=1,23)$ достигается в 5,11 ч; при 15 м/с (1,36) — в 4,15 ч. Отметим, что северо-западное направление ветра сильнее влияет на величину площади примеси и время ее рассеивания по сравнению с юго-восточным и западным направлениями. Так, для северо-западного ветра время ее полного рассеивания в поверх-

ностном слое увеличивается с ростом его скорости (5 и 15 м/с) и имеет место в 14,25 и 14,4 ч соответственно

В этом же численном эксперименте $(S_0/2)$ для всех значений скорости ветра наибольшая площадь распространения загрязнения отмечается в случае северо-западного ветра и составляет 1,29 $(\mathbf{W}_{\mathrm{st}}^1)$ и 1,46 $(\mathbf{W}_{\mathrm{st}}^2)$. При этом растет и время ее достижения — 14,20 и 16,7 ч. Увеличивается также с ростом начальной площади загрязнения время его полного рассеивания. На "тихой воде" $(\mathbf{W}_0=0)$ t_d принимает значения 45, 50 и 55 ч для $S_0/2$, S_0 и $2S_0$ соответственно. При наличии атмосферных возмущений $(\mathbf{W}_{\mathrm{st}}^k,\ k=1,2)$ t_d возрастает следующим образом: 53, 58 и 63 ч для $S_0/2$ и S_0 , $2S_0$ соответственно.

Выполним теперь сравнение времени рассеивания загрязняющих веществ (t_d) и максимумов размеров занимаемых ими областей $(K_{\rm max})$ в зависимости от начальной площади $(\gamma S_0, \gamma = 1/2, 1, 2)$. Анализ результатов численных экспериментов по выявлению закономерностей переноса и распространения примеси показал, что начальные размеры областей загрязнений мало влияют на характер их горизонтальных и вертикальных перемещений. Для оценки интенсивности трасформации примеси рассмотрен эксперимент с северо-западным ветром $15~{\rm M/c}$ при дву- и четырехкратном увеличении начальной площади загрязнения. В этом случае в поверхностном слое моря $K_{\rm max}$ незначительно убывает $(1,36,1,27~{\rm ii}~1,18)$ с ростом начальной площади, в придонном слое $K_{\rm max}$ так же уменьшается $(1,58,1,41~{\rm ii}~1,26)$.

Исследуем влияние размеров начального загрязнения на продолжительность полного рассеивания загрязнений. Отсюда следует, что наибольшее значение t_d имеет место при юго-западном ветре 5 м/с. В этом случае в придонном слое $(z=\widetilde{H}_b)$ с ростом начальных площадей значение t_d увеличивается на 11 и 25% и составляет: 49 ч для $S_0/2$; 54,3 ч для $S_0/2$; 61,3 ч для $S_0/2$ у для $S_0/2$; 61,3 ч для $S_0/2$; 61,3 ч для $S_0/2$ у для $S_0/2$

Таким образом анализируя, приведенные результаты, пришли к следующему выводу: наибольшая площадь загрязнения по отношению к площади начального загрязнения увеличивается на 28% на "тихой воде" и на 58% при наличии рассматриваемых атмосферных возмущений.

- 1. *Иванов В. А.*, *Черкесов Л. В.*, *Шульга Т. Я.* Динамические процессы и их влияние на распространение и трансформацию загрязняющих веществ в ограниченных морских бассейнах. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2010. 178 с.
- 2. *Иванов В. А.*, *Черкесов Л. В.*, *Шульга Т. Я*. Атлас сгонно-нагонных процессов, волн и течений, вызываемых действием атмосферных возмущений в Азовском море. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2012. 96 с.
- 3. Доценко С. Ф., Иванов В. А. Природные катастрофы Азово-Черноморского региона. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2010.-174 с.
- 4. *Шульга Т. Я.* Течения и сгонно-нагонные процессы, вызываемые переменным по пространству и времени ветром в Азовском море // Доп. НАН України. 2011. № 2. С. 121–124.
- Иванов В. А., Черкесов Л. В., Шульга Т. Я. Исследование влияния переменного по пространству и времени ветра на течения, сгонно-нагонные процессы и распространение примеси в Азовском море // Метеорология и гидрология. 2012. № 8. С. 69–79.
- 6. Γ идрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 5. Азовское мор: Справ. изд. Проект моря СССР. СПб.: Гидрометеоиздат, 1991. 234 с.
- 7. Blumberg A. F., Mellor G. L. A description of three dimensional coastal ocean circulation model in three-dimensional coast ocean models // Coastal and Estuarine Sci. -1987. -4. -P. 1-16.
- 8. Черкесов Л. В., Иванов В. А., Хартиев С. М. Введение в гидродинамику и теорию волн. СПб: Гидрометеоиздат, 1992. 264 с.
- 9. Smagorinsky J. General circulation experiments with primitive equations. I. The basic experiment // Mon. Weather Rev. 1963. 91. P. 99–164.

- 10. Mellor G. L., Yamada T. Development of a turbulence closure model for geophysical fluid problems // Rev. Geophys. Space Phys. -1982. -20, No 4. -P. 851-875.
- 11. Rodi~W. Turbulence models and their application in hydraulics. Balkema (The Netherlands): IAHR Monograph Series, 1993. 116 p.
- 12. Wannawong W., Humphries U. W., Wongwises P., Vongvisessomjai S. Mathematical modeling of storm surge in three dimensional primitive equations // Intern. J. Computat. and Mathemat. Sci. 2011. No 5. P. 44–53.
- 13. Фомин В. В. Численная модель циркуляции вод Азовского моря: Науч. тр. УкрНИГМИ. Севастополь: Укр. н.-исслед. гидрометереолог. ин-т, 2002. Вып. 249. С. 246–255.
- 14. Courant R., Friedrichs K. O., Lewy H. On the partial difference equations of mathematical physics // IBM J. -1967. -3. -P. 215-234.
- 15. *Научно-прикладной* справочник по климату СССР. Сер. 3. Многолетние данные. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1990. – Кн. 1, вып. 10. – 604 с.
- 16. Геоэкология шельфа и морских берегов морей России // Под ред. Н. А. Айбулатова. Москва: Ноосфера, 2001. 428 с.

Морской гидрофизический институт НАН Украины, Севастополь Поступило в редакцию 29.07.2013

Академік НАН України В.О. Іванов, член-кореспондент НАН України Л.В. Черкесов, Т.Я. Шульга

Вивчення впливу параметрів атмосферних збурень на хвилі, течії та процес трансформації забруднювання різних початкових розмірів в Азовському морі

Представлено результати дослідження методом математичного моделювання впливу на течії та хвилі в Азовському морі однорідних за простором і часом вітрів зональних напрямів (північно-західного, західного і південно-західного). Виконаний аналіз фізичних закономірностей поширення пасивної домішки в Азовському морі різної початкової площі з урахуванням стаціонарних течій.

Academician of the NAS of Ukraine V. A. Ivanov, Corresponding Member of the NAS of Ukraine L. V. Cherkesov, T. Ya. Shul'ga

Study of the influence of parameters of atmospheric perturbations on waves, flows, and the process of transformation of a contamination of various initial sizes in the Sea of Azov

The results of simulation of the influence of winds of zonal directions (north-western, western, and south-western), which are homogeneous in space and time, on flows and waves in the Sea of Azov are presented. The analysis of the physical regularities of the propagation of a passive admixture of various initial areas in the Sea of Azov is executed with regard for the stationary flows.

Л. А. Ковальчук

Стохастическое оценивание вековой динамики сезонных распределений ежедневных атмосферных осадков на примере наблюдений в Киеве

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. И. Осадчим)

Посредством обобщенного нормального трехпараметрического распределения (Generalized Gaussian 2) посезонно воссоздана вековая динамика статистических распределений ежедневных атмосферных осадков. Прослежены тенденции вероятностей их категорий. Установлено, что вероятность экстремально низких осадков в летние сезоны увеличивалась от 0,39 до 0,62 и, наоборот, в зимние сезоны опускалась от 0,58 до 0,33. Соизмеримые тренды характерны для экстремально высоких осадков в зимние сезоны, когда их вероятность росла от 0,08 до 0,22, а в летние и осенние сезоны уменьшалась. Интенсивность осадков в пределах нормы слабо росла в течение года за исключением лета. Осадки выше или ниже нормы не имели существенных вековых тенденций.

Суждения об изменениях режима атмосферных осадков основываются преимущественно на тенденциях их суточных и месячных сумм, тогда как для практических потребностей необходимы знания о трендах экстремальных ежедневных величин осадков. Проблема заключается в том, что ряды измеренных количеств ежедневных осадков в пункте наблюдений содержат нулевые величины, составляющие, порой, более половины всех значений, что делает практически невозможным установление законов их статистических распределений за месяц. Наша цель — изыскать математическую модель идентификации сезонных законов статистических распределений суточных осадков, рассчитать вероятности экстремальных значений и провести анализ трендов вероятностей.

В основу исследования положены ежедневные значения количества атмосферных осадков в Киеве, полученные Гидрометеорологической службой Украины по результатам стандартных ежедневных наблюдений в синоптические сроки за период с 1900 по 2010 гг.

Обычно, для моделирования статистических распределений суммарных по территории ежедневных осадков, используют гамма-распределение [1,2], но оно не может быть использовано для моделирования статистических распределений ежедневных осадков в пункте наблюдений по сезонам: не позволяет вычислить p(x=0) — плотность вероятности нулевого значения осадков. Особо следует отметить распределение Вейбулла, рекомендованное для "выравнивания" эмпирических распределений скорости ветра [3] и которое пытаются применять для ежедневных осадков, тогда как функция распределения вероятностей последних практически оказывается больше единицы. Корректный учет нулевых осадков принципиально важен при решении поставленных задач ввиду того, что экстремальные осадки — избыток их или отсутствие — наносят непоправимые ущербы. В этой связи для идентификации сезонных законов статистических распределений суточных осадков нами применена ассиметричная экспоненциальная модель (Generalized Gaussian 2) [4]:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}[\sigma - k(x - \xi)]} \exp\left(-\frac{\left\{-\frac{1}{k}\ln\left[1 - \frac{k(x - \xi)}{\sigma}\right]\right\}^2}{2}\right),$$

© Л. А. Ковальчук, 2014

где p(x) — плотность вероятности ежедневных величин осадков x, мм, ξ — медиана; σ — стандартное отклонение; k — параметр формы распределения. Параметры ξ , σ вычислялись по ежедневным величинам осадков для зимы, весны, лета и осени каждого года, начиная с 1900 по 2010 гг. Параметр k расчитывался последовательно до согласования смоделированной кривой плотности вероятности p(x) с кривой экспериментальной плотности вероятностей $p(x)_{\text{эксп}}$.

Вследствие экспоненциального вида кривой плотности вероятности осадков, выделение категорий ежедневных осадков — экстремально ниже нормы (ЭНН), значительно ниже нормы (ЗНН), ниже номы (НН), норма (Н), выше нормы (ВН), значительно выше нормы (ЗВН), экстремально выше нормы (ЗВН) — осуществлялось следующим образом. В качестве основы при расчете границ категорий принимался закон статистического распределения осадков соответствующего сезона, идентифицированный по всему вековому массиву наблюдений, или, другими словами, использовалась вековая норма статистического распределения ежедневных осадков анализируемого сезона, для чего вычислялись статистики: ξ_v , σ_v . Кроме того, рассчитывались для каждого сезона за вековой период средние значения ежедневных осадков μ_v , т.е. вековые нормы ежедневных осадков за сезон. При выделении границ категорий осадков ниже нормы изучаемого сезона весь диапазон колебаний осадков от нулевого до максимального значений за вековой период наблюдений разбивался на диапазоны так, чтобы до значения Н оказывалось три диапазона: НН, ЗНН, ЭНН. Границы категорий выше нормы вычислялись, как принято в климатологии, относительно среднего значения μ_v : $H(\mu_v + \sigma_v)$, $BH(\mu_v + 2\sigma_v)$, $BH(\mu_v + 3\sigma_v)$. Затем посредством интеграла вероятностей, определялись вероятности категорий осадков по выделенным диапазонам. Полученные по вековому массиву данных границы категорий осадков зимы, весны, лета и осени использовались для оценки вероятностей категорий осадков каждого из сезонов периода 1900-2010 гг. с учетом законов статистических распределений соответствующих им ежедневных осадков.

Законы вековых норм статистических распределений ежедневных осадков по сезонам не имеют существенных различий по форме и отличаются лишь длиной своих "хвостов": зимой — $41.5\,$ мм, весной — $80\,$ мм, летом — $103.5\,$ мм, осенью — $71\,$ мм. Уровень согласия r между вековой нормой сезонных распределений частот ежедневных осадков по диапазонам и кривыми их идентифицированных сезонных статистических распределений колеблется в пределах 0.996-0.998 (a на рис. 1). Хотя количество наблюдений ежедневных осадков за определенный сезон конкретного года относительно не большое и колеблется около $90\,$ значений, но уровень согласия между распределением частот и кривой распределения остается близким $1\,$ (см. 6).

Вековые нормы вероятностей категорий ежедневных осадков весной, летом и осенью не имеют существенных различий, тогда как вероятность экстремально низких осадков весной, летом и осенью составляла 0,65–0,66 и существенно превосходила их зимнюю вероятность 0,56 (табл. 1).

Установлено, что вековую динамику экстремальных осадков невозможно проследить по их фактическим значениям без изучения законов статистических распределений ежедневных осадков. Например, тренд временного ряда количества дней без осадков зимой положительный, тогда как тренд вероятностей экстремально низких осадков отрицательный, что обусловлено большим количеством дней без осадков и обильными осадками выше нормы в течение того же сезона; аналогичное противоречие обнаружилось и в весенних трендах.

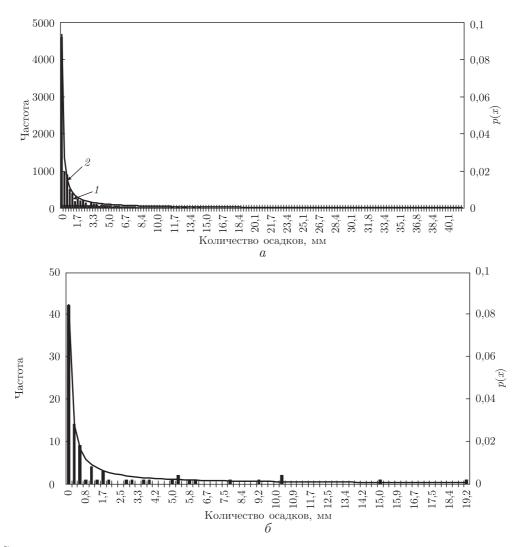


Рис. 1. Согласие между вековой нормой зимнего распределения частот ежедневных осадков и плотностью p(x) их вероятности (a); между распределением частот ежедневных осадков зимой 1901 г. и плотностью их вероятности (b): 1— частоты (столбики); 2— плотности вероятности p(x) (кривая)

Наибольшую вековую изменчивость испытывали вероятности категорий ежедневных осадков ЭНН в зимние сезоны при тренде с коэффициентом -0.014, опускаясь от своего, близкого к норме, значения 0.58 в начале прошлого века до 0.33 в 2010 г. рис. 2. Отрицательные тренды осадков ЭНН прослеживались также в весенние и осенние сезоны с коэффициентами соответственно -0.009 и -0.013, но в летние, наоборот, отмечался рост их вероятностей до 0.62 с коэффициентом тренда 0.004.

Следующую по значимости вековую изменчивость испытывали вероятности категорий ежедневных осадков в пределах нормы в зимние, весенние и осенние сезоны с трендами соответственно 0,005; 0,004; 0,009. Наиболее существенный осенний рост вероятностей осадков Н произошел от 0,11 в начале прошлого века до 0,25 в 2010 г. В летние сезоны векового тренда осадков в пределах нормы не обнаружено.

Соизмеримый тренд были характерен для ежедневных осадков ЭВН в зимние сезоны, когда их вероятность росла от 0,08 до 0,22 с коэффициентом тренда 0,003; в весенние се-

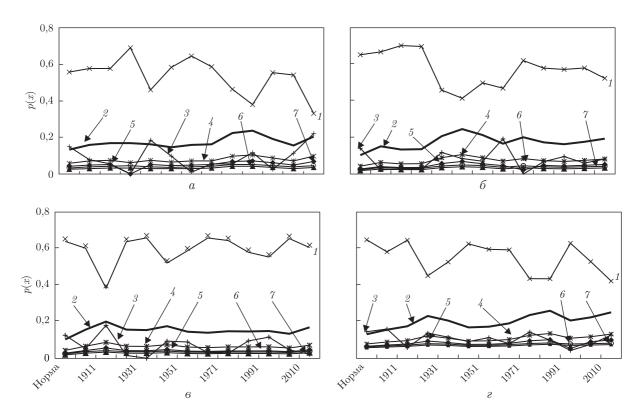


Рис. 2. Вековая изменчивость вероятностей ежедневных осадков зимой (a), весной (b), летом (b), осенью (b) по категориям: (b) по категориям: (b) по категориям: (b) по категориям: (b) по начительно выше нормы; (b) по начительно ниже нормы (b) по начительно ниже нормы; (b) по начительно ниже нормы (b) начительно ниже

Таблица 1. Вековая норма вероятностей категорий ежедневных осадков по сезонам

Категория	Нижняя	Верхняя	Вероят-	Нижняя	Верхняя	Вероят-
осадков	граница, мм	граница, мм	ность	граница, мм	граница, мм	ность
		Зима			Весна	
ЭНН	0,00	0,55	$0,\!56$	0,00	0,60	0,65
ЗНН	0,56	0,83	0,03	0,61	0,90	0,02
НН	0,84	1,11	0,03	0,91	1,21	0,02
Н	1,12	4,45	0,13	1,21	5,45	0,10
BH	4,46	$7,\!52$	0,06	$5,\!46$	9,39	0,04
ЗВН	$7,\!53$	10,86	0,04	9,40	13,33	0,03
ЭВН	10,87	41,50	$0,\!15$	13,34	80,00	0,14
		Лето			Осень	
ЭНН	0,00	0,94	0,65	0,00	0,61	0,66
ЗНН	0,95	1,41	0,02	$0,\!62$	0,92	0,02
НН	1,42	1,89	0,02	0,93	1,23	0,02
Н	1,90	8,50	0,11	1,24	5,86	0,11
BH	8,51	$7,\!52$	0,04	5,87	10,18	0,04
ЗВН	7,53	14,65	0,03	10,19	14,50	0,03
ЭВН	14,66	103,50	0,13	14,51	71,00	0,12

зоны значимой тенденции не выявлено; в летние и осенние — вероятности осадков ЭВН уменьшались с коэффициентом тренда -0.004.

Не обнаружено по сезонам значимых вековых тенденций в динамике ежедневных осадков: ЗНН, НН, ВН, ЗВН. Единственная тенденция с коэффициентом тренда более $\pm 0,001$ выявлена в осенние сезоны, когда вероятность ежедневных осадков ВН увеличилась с 0,05 в начале прошлого века до 0,1 в 2010 г.

Таким образом, обобщенное нормальное распределение (Generalized Gaussian 2) эффективно для посезонной идентификации законов статистических распределений ежедневных атмосферных осадков. С его помощью воссоздано вековую динамику статистических распределений ежедневных атмосферных осадков в Киеве. Установлено, что частота экстремально низких осадков в летние сезоны увеличивалась и, наоборот, опускалась в зимние сезоны; отрицательные тренды проявлялись также весной и осенью. Вероятность экстремально высоких осадков росла зимой, но уменьшалась летом и осенью. Частота осадков в пределах нормы слабо росла во все сезоны, за исключением лета. Не обнаружено существенных вековых тенденций в динамике вероятностей ежедневных осадков выше или ниже нормы.

- 1. *Науменко Л. Ю*. Статистична структура полів літніх опадів на території Українського степу при західних циркуляційних процесах // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. 1991. № 1. С. 73—79.
- 2. Золина О. Г. Статистическое моделирование катастрофических атмосферных осадков. http://www.olgazolina.com/docs/.../2009_rus.pdf.
- 3. *Кобышева Н. В., Гольберг М. А.* Методические указания по статистической обработке метеорологических рядов. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1990. 86 с.
- 4. Hosking J. R. M., Wallis J. R. Regional frequency analysis: an approach based on L-moments. Cambridge: Univ. Press, 1997. 224 p.

Украинский научно-исследовательский гидрометеорологический институт НАН Украины и МЧС Украины, Киев

Поступило в редакцию 29.08.2013

Л. А. Ковальчук

Стохастичне оцінювання вікової динаміки сезонних розподілів щоденних атмосферних опадів на прикладі спостережень в Києві

Завдяки узагальненого нормального трипараметричного розподілу (Generalized Gaussian 2) посезонно відтворено вікову динаміку статистичних розподілів щоденних атмосферних опадів. Простежено тенденції імовірностей їх категорій. Встановлено, що ймовірність екстремально низьких опадів збільшувалась від 0,39 до 0,62 у літні сезони та, навпаки, опускалася від 0,58 до 0,33 у зимові. Подібні тренди характерні в зимові сезони для екстремальних високих опадів, коли їх ймовірність зростала від 0,08 до 0,22, а в літні та осінні сезони зменшувалась. Інтенсивність опадів у межах норми зростала слабко протягом року, за винятком літа. Опади більші або менші норми не мали істотних вікових тенденцій.

L. A. Kovalchuk

Stochastic assessment of the secular dynamics of the seasonal distribution of daily precipitations by the example of observations in Kiev

By means of the generalized normal three-parameter distribution (Generalized Gaussian 2), the secular dynamics of the statistical distributions of daily precipitations is seasonally recreated, and a tendency of probabilities of their categories is traced. It is found that the probability of extremely low rainfalls during the summer seasons increased from 0.39 to 0.62 and, conversely, fell from 0.58 to 0.33 during in the winter seasons. Comparable trends are characteristic of extremely high rainfalls in winter seasons, when their probability grew from 0.08 to 0.22, and in the summer and autumn seasons decreased. The intensity of precipitations in the normal range grew slightly during the year, except summer. Precipitations above or below the norm had no significant secular trends.

В. А. Шувалов, член-корреспондент НАН Украины О. В. Пилипенко

Идентификация возмущений параметров ионосферной плазмы по зондовым измерениям на спутнике "Сич-2"

По результатам зондовых измерений параметров ионосферной плазмы аппаратурой ИТМ на космическом аппарате "Сич-2" показано, что возмущения распределений концентрации заряженных частиц (электронов, ионов) и температуры тяжелых частиц (нейтралов, ионов) могут быть использованы с учетом динамики подспутниковой точки для идентификации пространственно-временной локализации извержений вулканов, эпицентров и магнитуд зарождающихся землетрясений, а также локализации южного и северного авроральных пиков в ионосфере Земли.

Ионосферная плазма чутко реагирует на воздействия "сверху" (Солнце, гелиосферные возмущения) и "снизу" (Земля, процессы в литосфере, земной коре, на ее поверхности, в морях и океанах). На воздействие "сверху" (вспышки на Солнце, потоки плазмы солнечного ветра) ионосфера реагирует, как правило, постфактум — с опозданием, на воздействие "снизу" (землетрясения, извержения вулканов) — с опережением. Это обстоятельство может быть использовано для прогнозирования и идентификации пространственно-временной локализации природных и техногенных катастрофических явлений.

В публикациях [1–3] показано, что суточные вариации критических частот f_0 F2-области ионосферы и флуктуации пространственных распределений полного электронного содержания (ПЭС), измеренных радиофизическими методами и средствами на спутниках и наземных станциях GPS, позволяют идентифицировать эпицентры землетрясений. Критические частоты f_0 F2-области и ПЭС пропорциональны возмущениям концентрации электронов N_e , осредненной вдоль трассы зондирующей волны [4, 5]. Для регистрации и мониторинга локальных значений основных кинетических параметров ионосферной разреженной плазмы могут быть использованы зондовые системы, размещенные на орбитальных космических платформах [6–9].

В настоящем сообщении показано, что возмущения распределений концентрации заряженных частиц (электронов, ионов) и температуры тяжелых частиц (нейтралов, ионов), измеренных зондовыми системами Института технической механики НАН Украины и Государственного космического агенства Украины на космическом аппарате КА "Сич-2", позволяют с учетом динамики подспутниковой точки идентифицировать и прогнозировать пространственно-временную локализацию эпицентров и магнитуду зарождающихся землетрясений, извержений вулканов, а также локализацию южного и северного авроральных пиков в ионосфере Земли.

KA "Сич-2" запущен 17.08.2011 г. на солнечно-синхронную орбиту высотой 700 км и наклонением 98.1° . Период обращения ~ 98 мин. В состав научной космической аппаратуры "Сич-2" включены две зондовые системы, разработанные и изготовленные в ИТМ НАН Украины:

1. Детектор заряженных частиц (DE) — одиночный цилиндрический зонд Ленгмюра радиусом $r_p=0.05$ см и длиной $l_p=12.0$ см с охранным электродом радиусом $r_g=0.2$ см

[©] В. А. Шувалов, О. В. Пилипенко, 2014

и длиной $l_g=12,5$ см. При измерениях вольт-амперной характеристики (BAX) ось симметрии зонда Ленгмюра должна быть ортогональна вектору скорости $\overrightarrow{U}_{\infty}$ полета KA. Время регистрации (развертки) BAX 1,0 с. Диапазон изменения напряжения на зонде $\pm 12,5$ В.

2. Детектор нейтральных частиц (DN), состоящий из двух зондов давления с инверсно-магнетронными преобразователями (ИМП) в качестве чувствительных элементов. Нормали к плоскости входных отверстий ИМП взаимноортогональны. При измерениях нормаль к апертуре первого ИМП \overrightarrow{n}_1 параллельна вектору скорости $\overrightarrow{U}_{\infty}$ полета КА, а нормаль к апертуре второго ИМП \overrightarrow{n}_2 перпендикулярна вектору скорости $\overrightarrow{U}_{\infty}$. Применение детекторов DE и DN на КА "Сич-2" с использованием специальных процедур анализа и обработки выходных сигналов приборов позволяет замкнуть задачу диагностики потоков неравновесной разреженной плазмы в ионосфере и определить полный комплекс локальных значений кинетических параметров основных компонентов частично ионизованной среды [7, 10].

Собирание заряженных частиц детектором DE на KA "Сич-2" осуществлялось при условиях, когда $l_p/r_p\gg 1,\ r_p/\lambda_d\ll 1,\ l_p/r_e<2\pi$ и $r_p/r_e\ll 1\ (\lambda_d$ — дебаевский радиус в невозмущенной плазме; $r_{i,e}$ — ларморовский радиус ионов и электронов).

При измерениях ось зонда параллельна поверхности Земли. Участок ВАХ, соответствующий торможению электронов в поле отрицательно заряженного зонда, в полулогарифмическом масштабе остается прямолинейным. Признаков влияния магнитного поля Земли на области торможения ($\Phi_W < 0$) и насыщения ($\Phi_W > 1$) электронного тока на зонд при $0.02 \leqslant r_p/r_e \leqslant 0.008$, как и в работах [11, 12], не обнаружено (здесь $\Phi_W = e\varphi_W/kT_e$ — безразмерный потенциал зонда; e — заряд электрона; $\varphi_W = \varphi_p - \varphi_0$ — потенциал зонда φ_p относительно потенциала плазмы φ_0 ; k — постоянная Больцмана; T_e — температура электронов). На собирание электронов практически не влияет и ориентация зонда относительно вектора скорости $\overrightarrow{U}_{\infty}$ полета КА. Для определения концентрации электронов N_e использовались области торможения и насыщения электронного тока на зонд [7, 10, 13]:

$$N_e = \frac{I_e^{\rm H}}{A_p e \left(\frac{2e\varphi_p}{m_e}\right)^{0.5}} = \xi_e I_e^{\rm H},$$

где $I_e^{\rm H}$ — электронный ток насыщения на зонд; $\xi_e = \pi/A_p e (2e\varphi_p/m_e)^{0.5}$; m_e — масса электрона; $A_p = 2\pi r_p l_p$ — собирающая площадь зонда, ξ_e = const.

При фиксированном потенциале $\varphi_p\geqslant 10$ В время регистрации сигнала 0,1 с, что при скорости КА $U_\infty\approx 7.5$ км/с соответствует разрешающей способности $\Delta z\leqslant 750$ м.

Авроральные пики. Пространственно-временные распределения N_e ионосферной плазмы, вычисленные по выходным сигналам детектора DE на KA "Сич-2", демонстрирует рис. 1 (здесь и далее: LAT — широта; LONG — долгота). Распределения концентрации электронов (см. a) соответствуют траектории спутника (см. b): штриховая линия — подспутниковая трасса; квадратами обозначены зоны полярных пиков — максимумов N_e). Максимумам N_e соответствуют авроральные пики: дневной полярный пик соответствует \sim 80° ю. ш., ночной — \sim 70° с. ш. Максимумы N_e разнесены на $\Delta UT \approx 0.8$ hr, что соответствует временному интервалу 1/2 орбиты KA "Сич-2". Приведенные распределения N_e согласуются с представлениями об особенностях структуры F2-области высокоширотной ионосферы [4, 5], а точность определения положения пиков подтверждает корректность процедуры идентификации пространственно-временных распределений кинетических параметров ионосферной плазмы.

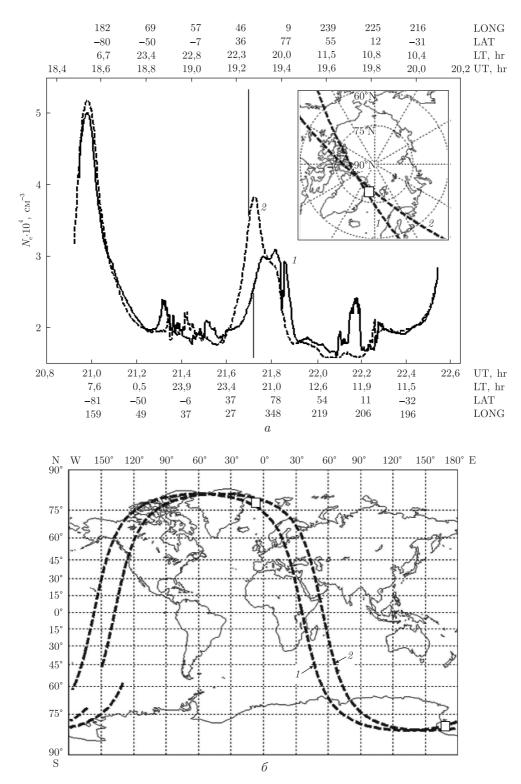


Рис. 1. Пространственно-временные распределения концентрации электронов (a) вдоль орбиты КА "Сич-2" (δ) , измеренные 23.11.2011 г. (кривая 1); 04.12.2011 г. (кривая 2)

Извержение вулкана. Пространственно-временное распределение N_e , вычисленное по зондовому току насыщения $I_e^{\rm H}$ детектора DE на KA "Сич-2" 01.09.2011 г., представлено на рис. 2 (см. a, кривая 1). Эпицентры извержений вулканов и землетрясений вдоль подспутниковой трассы KA "Сич-2" зарегистрированы в момент пролета 01.09.2011 г. UT = 1,1 hr (см. δ). Данные об извержениях вулканов и землетрясениях приведены на веб-сайте United State Geological Survey (USGS).

На рис. 2, δ вдоль подспутниковой трассы указано время UT пролета KA. Кривая 2 на рис. 2, a — зависимость энергии землетрясения от магнитуды. Расчетные значения для кривой 2 охватывают временной диапазон ± 2 сут от 01.09.2011 г., полосу шириной $\Delta z = \pm 700$ км относительно подспутниковой трассы; землетрясения с магнитудой M > 4,0 и глубиной $h \leqslant 60$ км. Для оценок использовалось упрощенное нами для $M \geqslant 4,5$ соотношение Гутенберга [14]: $E(M) = 10^{-M(0,025M-1,9)}$ кДж.

Сопоставление структуры пространственно-временного распределения N_e (см. a на рис. 2, кривая 1), локализации эпицентров произошедших и зарождающихся землетрясений (см. δ) и зависимости $E(M)/E_{\rm max}$ (см. a на рис. 2, кривая 2) позволяют предположить, что ответственным за максимум N_e , структуру кривой 1 (см. a) является извержение вулкана, происходившее в сейсмоактивном районе с 31.08.2011 г. по 06.09.2011 г.

Землетрясения. Пространственно-временное распределение N_e , измеренное детектором DE вдоль траектории KA "Сич-2" 05.03.2012 г., иллюстрирует рис. 3, a (кривая 1). Сейсмоактивная обстановка для ± 2 сут и $h \leqslant 60$ км показана на рис. 3, δ . Вдоль подспутниковой трассы указано время пролета KA. Кривая $1-N_e$ и кривая 2 (см. a) характеризуют зарождающиеся землетрясения с магнитудой M>5 (06.03.2012 г. и 07.03.2012 г.).

Зависимость амплитуды возмущения концентрации заряженных частиц $\delta n_e = N_e^{\rm max}/N_{0e}$ от магнитуды M землетрясения иллюстрирует рис. 4 ($N_e^{\rm max}$ — максимальное значение концентрации на пространственно-временном распределении; N_{0e} — концентрация заряженных частиц в невозмущенной плазме).

Для оценки магнитуды землетрясения может быть использована эмпирическая зависимость (см. кривую 3 на рис. 4):

$$M = \sqrt{2} \ln \left(\frac{\delta n_e}{0,118} \right).$$

Дополнительным параметром для идентификации эпицентра землетрясения служит возмущение — максимум на распределении температуры тяжелых частиц T_n/T_{0n} (нейтралов, ионов) вдоль витка КА "Сич-2" 05.03.2012 г. (см. e на рис. 3): (T_{0n} — невозмущенное значение температуры нейтралов). Численные значения температуры нейтралов определены по двум выходным сигналам детектора нейтралов DN [7, 10]:

$$T_n = \xi_n \left(\frac{I_2}{I_1} \right),\,$$

где величина $\xi_n=$ const определяется размерами входных каналов ИМП детектора DN; $I_{1,2}-$ выходные сигналы ИМП.

Максимумы на пространственно-временных распределениях температуры тяжелых частиц (ионов) зарегистрированы также над эпицентрами землетрясений на о. Суматра (Индонезия) в момент пролета КА "DEMETER" и над сейсмоактивным районом Индии (КА "SROSS-C2") [6, 8].

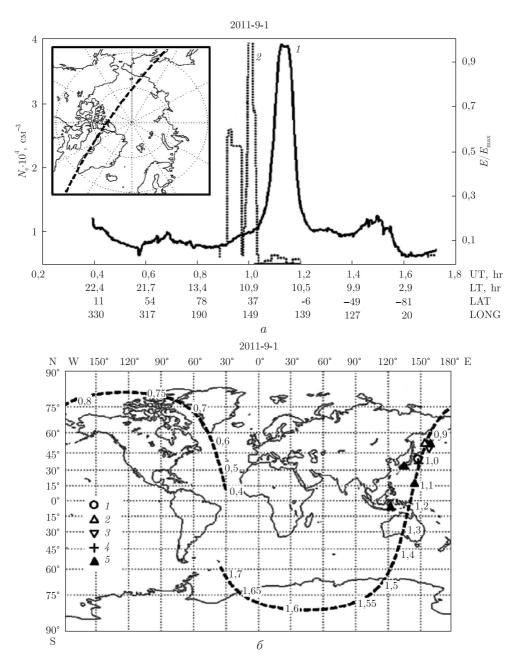


Рис. 2. Распределение концентрации электронов (кривая 1) вдоль траектории КА "Сич-2" 01.09.2011 г. и энергии землетрясений (кривая 2) вдоль подспутниковой трассы (a); локализация эпицентров землетрясений и извержений вулканов вдоль подспутниковой трассы (б): землетрясения, произошедшие 31.08.2011 г. до пролета КА 01.09.2011 г. (UT = 1,1 hr): 1- UT = 5,53 hr, h=27 км, M=4.9; 2- UT = 12,28 hr, h=46 км, M=4.8 и зарождающиеся землетрясения, произошедшие после пролета КА "Сич-2" 01.09.2011 г. (UT = 1,1 hr): 3- UT = 3,53 hr, h=39 км, M=4.7; 4-02.09.2011 г. UT = 5,57 hr, h=23 км, M=4.7; 5- извержения вулканов

В масштабе реального времени изложенная процедура идентификации и прогнозирования пространственно-временной локализации эпицентров и магнитуд землетрясений может быть реализована с использованием данных зондовых измерений при пролете КА над

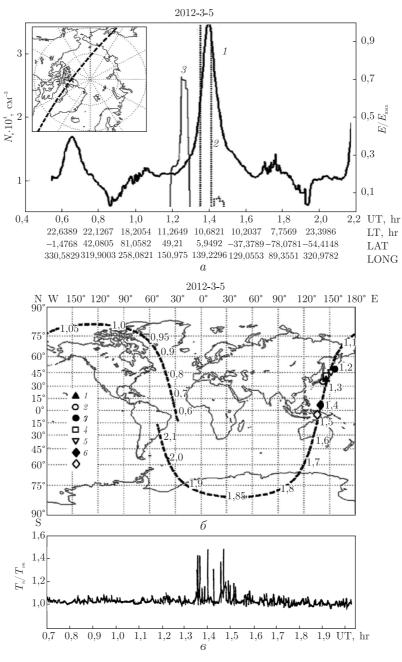


Рис. 3. Распределения параметров плазмы, энергии землетрясения (a, b) и эпицентров землетрясений (b) вдоль траектории КА "Сич-2" 05.03.2012 г.: $a: 1-N_e, \, \mathrm{cm}^{-3}, \, 2-E(M)/E_{\mathrm{max}}$ для землетрясений с $M>5; \, 3-E(M)/E_{\mathrm{max}}$ для землетрясений с $4,0<<M\leqslant 5,0;$

6: эпицентры землетрясений, произошедших до пролета KA 05.03.2012 г. (UT = 1,4 hr): 1-03.03.2012 г. UT = 8,53 hr, h=27 км, M=4,8; 2-04.03.2012 г. UT = 13,53 hr, h=19 км, M=4,7 и зарождающиеся землетрясения, произошедшие после пролета KA 05.03.2012 г. (UT = 1,4 hr): 3-05.03.2012 г. UT = 3,53 hr, h=55 км, M=4,7,4-05.03.2012 г. UT = 6,53 hr, h=52 км, M=5,0;

5-06.03.2012 г. UT = 6,53 hr, h=45 км, $M=5,\!3,\,6-06.03.2012$ г. UT = 22,53 hr, h=37 км, $M=4,\!9,\,7-07.03.2012$ г. UT = 12,53 hr, h=53 км, $M=5,\!6;$

в: температура нейтралов T_n/T_{0n}

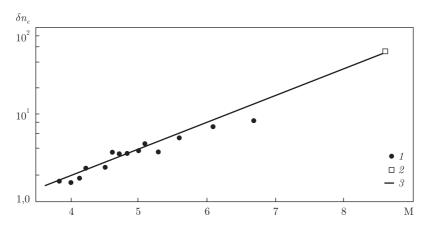


Рис. 4. Зависимость амплитуды возмущения концентрации электронов от магнитуды землетрясения: 1- измерения на KA "Сич-2" с 01.09.2011 г. по 05.03.2012 г.; 2- измерения на KA "DEMETER" 28.03.2005 г.; 3- аппроксимация $\delta n_e=0.118\exp(M/\sqrt{2})$

сейсмоактивным районом не менее одного раза в сутки и данных USGS о сейсмических процессах вдоль подспутниковой трассы в режиме on-line.

- 1. Бирюков А. С., Григорян О. Р., Кузнецов С. Н. и др. Космическая физика и экология: эффекты от землетрясений на ионосферных высотах // Инженер. экология. − 1996. − № 5. − С. 92–115.
- 2. Фаткуллин М. Н., Солодовников Г. К., Можаев А. А., Мигулин В. В. Флуктуации амплитуды радиоволн в ионосфере, вызванные землетрясением в Спитаке // Косм. исследования. 1998. **36**, № 4. С. 387–390.
- 3. Гохберг М. Б., Лапшин М. Н., Стеблов Г. М., Шалимов С. Л. Ионосферный отклик на подводные Курильские землетрясения по наблюдениям со спутников GPS // Исследование Земли из космоса. 2011. № 1. С. 30–38.
- 4. Альперт Я. Л. Распространение электромагнитных волн и ионосфера. Москва: Наука, 1972. 563 с.
- 5. Брюнелли Б. Е., Намгаладзе А. А. Физика ионосферы. Москва: Наука, 1988. 528 с.
- 6. Sharma D., Chang R., Israil M. Effect of seismic activities on ion-temperature in the F2 region of the ionosphere // Atmosfera. 2006. 19, No 1. P. 1–7.
- 7. Шувалов В. А., Письменный Н. И., Лазученков Д. Н., Кочубей Г. С. Зондовая диагностика потоков лабораторной и ионосферной разреженной плазмы // Приборы и техника эксперимента. 2013. 56, N 4. С. 98–107.
- 8. Lebreton J.P., Stverak S., Travnicek P. et al. The ISJ Langmir probe experiment processing on board Demeter: scientific objectives, description and first result // Planet. and Space Sci. 2006. 54. P. 472–486.
- 9. Davis B. Studying the ionospheric plasma with Langmuir Probes with an application to seismic monitoring // Final Report, ASENo 5168. Remote Sensing. 2012.
- 10. Шувалов В. А., Лукенюк А. А., Писъменный Н. И., Кочубей Г. С. Зондовая диагностика околоспутниковой среды на КА "Сич-2" // Космічна наука і технологія. -2013. -19, № 1. С. 13-19.
- 11. *Губский В.* Ф. Влияние магнитного поля на измерения концентрации и температуры электронов цилиндрическими зондами в ионосфере Земли // Солнечно-земн. физика. 2008. $\mathbf{1}$, вып. 12. С. 261–269.
- 12. Rubinstein J., Laframboise J. G. Upper-bond current to a cylindrical probe in a collisionless magnetoplasma // Phys. Fluids. 1978. 21, No 9. P. 1655–1656.
- 13. Шот Л. Электрические зонды // Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. Москва: Мир, 1971. С. 459–495.
- 14. *Короновский Н. В., Абрамов В. А.* Землетрясения: причины, последствия, прогноз // Сорос. образоват. журн. Науки о Земле. 1988. № 12. С. 71–78.

Інститут технической механики НАН Украины и ГКА Украины, Днепропетровск Поступило в редакцию 16.07.2013

123

В.О. Шувалов, член-кореспондент НАН України О.В. Пилипенко

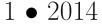
Ідентифікація збурень параметрів іоносферної плазми за зондовими вимірюваннями на супутнику "Січ-2"

За результатами зондових вимірювань параметрів іоносферної плазми апаратурою ІТМ на космічному апараті "Січ-2" показано, що збурення розподілів концентрації заряджених частинок (електронів, іонів) і температури важких частинок (нейтралів, іонів) можуть бути використані з урахуванням динаміки підсупутникової точки для ідентифікації просторово-часової локалізації вивержень вулканів, епіцентрів і магнітуд землетрусів, що зароджуються, а також локалізації південного і північного авроральних піків у іоносфері Землі.

V. A. Shuvalov, Corresponding Member of the NAS of Ukraine O. V. Pilipenko

Identification of perturbations of the ionospheric plasma parameters by the probe measurements on the satellite "Sich-2"

By the results of probe measuring of the ionospheric plasma parameters by the ITM's equipment on the spacecraft "Sich-2", it is shown that perturbations of the concentrations of charged (electrons, ions) particles and the temperatures of heavy (neutrals, ions) particles could be used, considering the subsatellite point dynamics, for the identification of the spatio-temporal location of the volcano eruptions, epicenters and magnitudes of the inceptive earthquakes, and for the localization of the North and South auroral peaks in the Earth's ionosphere.





ХІМІЯ

УДК 535.375

М. И. Горобец, С. А. Кириллов, М. М. Гафуров, М. Б. Атаев, Д. О. Третьяков

Сольватация и ассоциация ионов в системе LiClO₄ — диметилсульфоксид

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. С. Слободяником)

Ионные равновесия в системе $LiClO_4$ — диметилсульфоксид (ДМСО) при 90 °C в интервале концентраций 0,05–0,25 мольн. долей соли исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Установлены спектроскопические проявления водородной связи между молекулами ДМСО и перхлорат-ионами. Определены концентрации мономерных, димерных и входящих в сольватную сферу катиона лития молекул ДМСО; свободных и входящих в сольватную сферу перхлорат-иона молекул растворителя; свободных анионов, ионных пар, разделенных растворителем, и контактных ионных пар. Сделаны заключения относительно состава всех компонентов растворов.

Применение неводных растворов в качестве электролитов для литий-ионных источников тока требует наличия сведений об их молекулярном и ионном составах [1]. Колебательная спектроскопия позволяет охарактеризовать явления сольватации катионов и анионов, различать ионные пары, разделенные растворителем, контактные ионные пары и более сложные агрегаты, а также оценить равновесия между различными частицами в системе [2, 3]. Хотя электролиты на основе диметилсульфоксида (ДМСО) (СН₃)₂SO используются в литий-ионных источниках тока [4] и детально изучены методами рентгеновского, нейтронного рассеяния, молекулярной динамики [5, 6] и колебательной спектроскопии [2, 3, 7], однако однозначного представления о составе ионных сольватов и ассоциатов в среде ДМСО не существует.

В настоящем сообщении описаны равновесия между частицами в системе $LiClO_4$ — $(CH_3)_2SO$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния (KP) в интервале концентраций 0.05-0.25 мольн. долей соли.

LiClO₄ (99,98%; Новосибирск, Россия) и ДМСО (\geqslant 99,9%; 276855 "Aldrich") использовали без предварительной очистки. Спектры KP возбуждали лазером ($\lambda=532$ нм) и регистрировали на конфокальном лазерном микроскопе Senterra ("Bruker", Германия) в специально сконструированной нагревательной приставке при щелях 50×100 мкм с разрешением 3–5 см⁻¹. Накапливали не менее 20 сканов, время интегрирования 20 с. Приводимые данные

[©] М. И. Горобец, С. А. Кириллов, М. М. Гафуров, М. Б. Атаев, Д. О. Третьяков, 2014

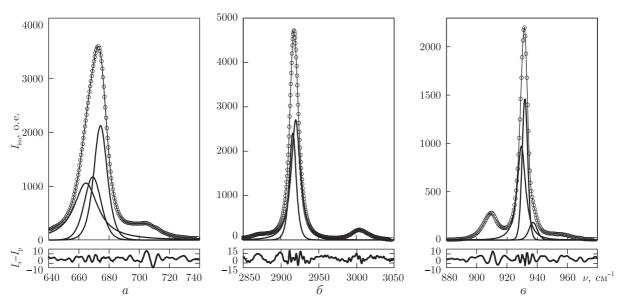


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния растворов LiClO $_4$ (0,15 мольн. долей) — ДМСО (0,85 мольн. долей), полученные при 90 $^{\circ}$ C:

a — область валентного CSC-колебания молекулы ДМСО; б — область CH-колебаний молекулы ДМСО; в — область полносимметричного колебания перхлорат-иона

Кружками показаны экспериментальные значения, тонкими линиями — результаты разложения спектров на компоненты. $I_{\text{\tiny 9}}-I_{\text{\tiny p}}$ — разности экспериментальных и рассчитанных величин

получены при температуре 90 °C. Для разделения сложных контуров KP на компоненты применяли метод, описанный в статье [8]. Интенсивности полученных компонент контура считали пропорциональными концентрациям, согласно публикации [9].

Примеры спектров растворов перхлората лития в ДМСО демонстрирует рис. 1. Отнесение колебаний ДМСО соответствует аналогичным колебаниям, описанным в работе [10]. Для получения сведений о сольватации катионов исследовали спектры КР в области симметричного ν_{10} (A') CSC-валентного колебания ДМСО при \sim 670 см⁻¹. О сольватации анионов судили по изотропным спектрам в области симметричного ν_{3} (A') СН-валентного колебания ДМСО при \sim 2910 см⁻¹. Об образовании ионных пар делали выводы, исходя из спектров перхлорат-иона в области полносимметричного колебания ν_{1} (A₁) при \sim 933 см⁻¹ [11, 12].

Область симметричного CSC-валентного колебания ДМСО состоит из трех компонент: низкочастотной, принадлежащей мономерным молекулам ДМСО, промежсуточной, — димерным молекулам ДМСО, и высокочастотной — молекулам растворителя, входящим в сольватную сферу катиона лития (см. а на рис. 1). Зависимости равновесных концентраций мономеров, димеров и сольватирующих молекул от состава раствора иллюстрирует рис. 2, а, зависимость среднего координационного числа иона лития от общей его концентрации, равной концентрации соли, — рис. 3, а. Видно, что в сольватную сферу иона лития при 90 °C входит около 2 молекул ДМСО.

Разложение спектров жидкого ДМСО в области симметричного СН-валентного колебания на компоненты показано двумя тонкими линиями (см. б на рис. 1). Более высокочастотная из них принадлежит свободным молекулам ДМСО, а более низкочастотная — молекулам растворителя, входящим в сольватную сферу перхлорат-иона и связанным с ним водородной связью. В индивидуальном ДМСО молекулы не склонны к образованию водо-

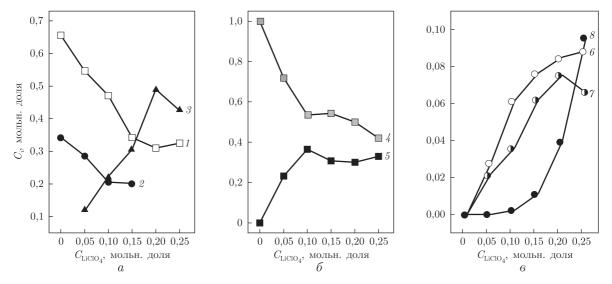


Рис. 2. Зависимость концентрации от состава раствора: a — мономерных (1), димерных (2) и входящих в сольватную сферу катиона лития (3) молекул ДМСО; δ — свободных (4) и входящих в сольватную сферу перхлорат-иона (5) молекул растворителя; ϵ — свободных анионов (ϵ), ионных пар, разделенных растворителем (7), и контактных ионных пар (ϵ)

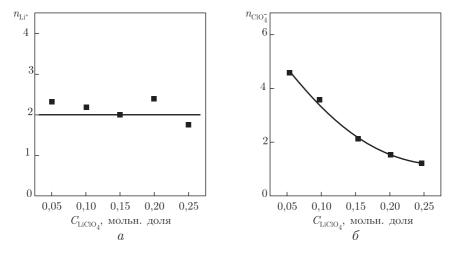


Рис. 3. Зависимость среднего числа молекул ДМСО, приходящихся на один катион (a) и анион (b), от состава раствора

родной связи, и в этой области наблюдается единственная линия. Зависимости равновесных концентраций свободных и водородно-связанных молекул ДМСО от состава раствора приведены на рис. 2, δ . Среднее координационное число перхлорат-иона существенно зависит от состава раствора (см. δ на рис. 3). В частности, в концентрированных растворах около аниона удерживается не более одной молекулы ДМСО.

В области полносимметричного колебания ${
m ClO}_4^-$ проявляются три тонкие линии. Наиболее низкочастотная из них принадлежит свободным анионам, промежуточная — ионным парам, разделенным растворителем, а наиболее высокочастотная — контактным ионным парам (см. ϵ на рис. 1). Зависимости равновесных концентраций этих частиц от состава раствора иллюстрирует рис. 2, ϵ .

Таким образом, по зависимостям концентраций структурных единиц раствора, а также средних координационных чисел иона лития и перхлорат-иона от содержания соли можно судить о составе ионных пар. Так, в растворе, содержащем 0.10 мольн. доли LiClO_4 , присутствуют ионные пары, разделенные растворителем состава $(\text{CH}_3)_2 \text{SO} \cdot \text{Li}^+ \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 2(\text{CH}_3)_2 \text{SO}$. В растворе, содержащем 0.25 мольн. доли LiClO_4 , разделенные растворителем ионные пары содержат меньшее количество сольватирующего катион и водородно-связанного с анионом растворителя и имеют состав $(\text{CH}_3)_2 \text{SO} \cdot \text{Li}^+ \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{ClO}_4^-$ или $\text{Li}^+ \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{ClO}_4^-$. Кроме того, при данной концентрации соли в системе появляются контактные ионные пары состава $(\text{CH}_3)_2 \text{SO} \cdot \text{Li}^+ \cdot \text{ClO}_4^- \cdot (\text{CH}_3)_2 \text{SO}$.

Спектры KP зарегистрированы на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра PAH при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Российской Федерации (грант № 13-03-00384A) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ΓK № 16.552.11.7092).

- 1. Gores H. J., Barthel J., Zugmann S. et al. Liquid nonaqueous electrolytes // Handbook of battery materials. Second Edition / Ed. by C. Daniel, J. O. Besenhard. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. P. 525–626.
- 2. $Perelygin\ I.\ S.$ Infra-red spectra and solvation of ions // Ionic solvation / Ed. by G. A. Krestov. Chichester: Ellis Horwood, 1994. P. 100–207.
- 3. Alía J. M. Raman spectroscopic studies of ion-ion interactions in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions // Handbook of Raman spectroscopy, from the research laboratory to the process line / Ed. by I. R. Lewis, H. G. M. Edwards. New York: Marcel Dekker, 2001. P. 617–683.
- Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries // Chem. Rev. 2004. –
 104, No 10. P. 4303–4417.
- 5. Adya A. K., Kalugin O. N., Volobuev M. N., Kolesnik Y. V. Microscopic structure of liquid dimethyl sulphoxide and its electrolyte solutions: molecular dynamics simulations // Mol. Phys. 2001. 99, No 10. P. 835–854.
- 6. Chalaris M., Marinakis S., Dellis D. Temperature effects on the structure and dynamics of liquid dimethyl sulfoxide: A molecular dynamics study // Fluid Phase Equil. 2008. 267, No 1. P. 47–60.
- 7. Wang Z., Huang B., Wang S. et al. Vibrational spectroscopic study of the interaction between lithium perchlorate and dimethylsulfoxide // Electrochim. Acta. 1997. 42, No 17. P. 2611 2617.
- 8. $Kirillov\ S.\ A.$ Time-correlation functions from band-shape fits without Fourier transform // Chem. Phys. Lett. -1999. **303**, No 1–2. P. 37–42.
- 9. Kirillov S. A., Morresi A., Paolantoni M., Sassi P. Possible spectroscopic manifestation of the angular group induced bond alteration (AGIBA) effect in toluene // J. Phys. Org. Chem. 2007. 20, No 8. P. 568–573.
- 10. Forel M. T., Tranquil M. Spectres de vibration du diméthylsulfoxyde et du diméthylsulfoxyde-d $_6$ // Spectrochim. Acta. 1970. **A26**, No 8. P. 1023–1034.
- 11. James D. W., Mayes R. E. Ion-ion-solvent interactions in solution. I solutions of LiClO₄ in acetone // Aust. J. Chem. 1982. **35**, No 9. P. 1775–1784.
- 12. Frost R. L., James D. W., Appleby R., Mayes R. E. Ion-pair formation and anion relaxation in aqueous solutions of Group I perchlorates. A Raman spectral study // J. Phys. Chem. 1982. 86, No 19. P. 3840–3845.

Межсведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев Институт физики им. Х. И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

Поступило в редакцию 06.06.2013

М. І. Горобець, С. О. Кириллов, М. М. Гафуров, М. Б. Атаєв, Д. О. Третьяков

Сольватація та асоціація іонів у системі ${\rm LiClO_4}$ — диметилсульфоксид

Іонні рівноваги в системі $LiClO_4$ — диметилсульфоксид (ДМСО) при 90 °С в інтервалі концентрації 0,05–0,25 мольн. часток солі досліджено методом спектроскопії комбінаційного розсіяння. Встановлено спектроскопічні прояви водневого зв'язку між молекулами ДМСО та перхлорат-іонами. Визначено концентрації мономерних, димерних молекул ДМСО, а також таких, що входять в сольватну сферу катіона літію; вільних молекул розчинника та таких, що входять у сольватну сферу перхлорат-іона; вільних аніонів, іонних пар, розділених розчиником, та контактних іонних пар. Зроблено висновки щодо складу всіх компонентів розчинів.

M. I. Gorobets, S. A. Kirillov, M. M. Gafurov, M. B. Ataev, D. O. Tretyakov Ion solvation and association in LiClO₄ — dimethylsulfoxide system

Ionic equilibria in the $LiClO_4$ — dimethylsulfoxide (DMSO) system at 90 °C in a concentration range from 5 to 25% mole fractions of a salt have been investigated by means of Raman spectroscopy. Spectroscopic manifestations of hydrogen bonds between molecules of DMSO and ClO_4^- ions were detected. Concentrations of monomeric, dimeric, and solvating DMSO molecules; free solvent molecules and those included in the ClO_4^- ion solvation sphere; free anions, ion pairs, separated by a solvent, and contact ion pairs are identified. Conclusions have been made about the composition of all components of solutions.

О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельніков, член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Вплив різних факторів на процес фотодеградації метилоранжу в присутності діоксиду титану та β -циклодекстрину і його похідних

Проведено дослідження процесу фотодеградації метилоранжу в присутності TiO_2 та β -циклодекстрину (β -ЦД) і його похідних. Встановлено, що значно підвищують інтенсивність цього процесу акрилати та малеїнати β -ЦД (майже в 1,5–2,0 раза). Досліджено фактори, що впливають на перебіг процесу фотодеструкції барвника, а саме: значення рН середовища, концентрація та поверхнево-активні властивості β -ЦД та його похідних. Отримані результати свідчать про те, що для ефективної фотодеструкції метилоранжу оптимальні значення рН середовища повинні знаходитися в інтервалі від 3 до 5. Встановлено пряму залежність між окремими параметрами поверхнево-активних характеристик β -ЦД та його похідних.

На сьогодні однією з актуальних проблем залишається погіршення екологічного стану навколишнього середовища, у зв'язку з постійним надходженням великої кількості органічних забруднювачів у повітря та в стічні води [1, 2]. Існує велика різноманітність методів очищення води і повітря, серед яких відзначимо: відстоювання, фільтрування, коагуляцію, адсорбцію, нейтралізацію, флокуляцію, екстракцію, зворотний осмос, ультрафільтрування, іонний обмін, концентрування, окиснення хімічними реагентами тощо [3]. Основний їх недолік полягає в тому, що вони не забезпечують оптимальних параметрів очищення довкілля від більшості сучасних органічних забруднювачів. Тому розробка нових, екологічно безпечних методів знешкодження та утилізації синтетичних органічних речовин є найактуальною задачею. Наразі в очисних системах здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори—напівпровідники, що створені на основі діоксиду титану (TiO₂). Широке застосування даного фотокаталізатора пов'язане з його значною фотокаталітичною активністю, високою хімічною стабільністю, відсутністю токсичності та низькою вартістю. Однак фотокаталіз з використанням TiO₂ має низку істотних недоліків.

Ефективним методом підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення ${\rm TiO_2}$ на відповідний носій (полімерної або неорганічної природи), що дає змогу збільшити питому поверхню каталізатора і відповідно полегшити доступ реагентів до активних центрів ${\rm TiO_2}$. Інший шлях — допування ${\rm TiO_2}$ атомами неметалів (наприклад, нітрогену) або наночастинками металів (зокрема, благородних металів). Це гарантує додаткове поглинання у видимому діапазоні спектра і водночас підвищує ефективність процесу розділення зарядів [4, 5].

Перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізатора є використання систем, що містять TiO_2 та циклодекстрини [6, 7], що дає змогу пришвидчити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні TiO_2 .

Експериментальна частина. Для проведення експериментального дослідження брали такі реагенти: β-циклодекстрин (β-ЦД), ММ 1135, метил-β-ЦД (Мет-β-ЦД), ММ 1233, гідроксипропіл-β-ЦД (ГП-β-ЦД), ММ 1310 (фірма "Cyclolab Ltd", Угорщина).

[©] О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельніков, Ю. Ю. Керча, 2014

Акрилоїлхлорид (АХ), ММ 90,5; малеїновий ангідрид (МА), ММ 98, полістиролсульфокислота (ПССК), ММ $185 \cdot n$, триетиламін (ТЕА), ММ 101, метилоранж (МО), ММ 327, діоксид титану (Titanium (IV) oxide, anatases, 325 mesh, $\geqslant 99\%$ metals basis) (фірма "Aldrich").

Дистильована вода, етанол, ацетон кваліфікації "ч. д. а". Диметилформамід кваліфікації "ч. д. а", висушений і перегнаний. УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC (фірма "Shimadzu", Японія) з діапазоном частот 190–800 нм. ІЧ-спектри отримували за допомогою ІЧ спектрометра з фур'є перетворенням Tensor-37 ("Bruker", Німеччина) у діапазоні частот $400-4000~{\rm cm}^{-1}$.

- **1.** Синтез β -ЩД та його похідних. За основу синтезів β -ЩД та їх похідних, які використовували в даній роботі, було взято методику, описану в науковій літературі [8]. Отримані сполуки синтезували за видозміненою методикою.
- β -UД, ацильований AX при мольному співвідношенні 1:7 (β -UД- $(A\kappa)_7$). 1 ммоль β -UД (1,135 г) розчиняли в 8 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °C) додавали 7 ммоль TEA, після цього при перемішуванні поступово додавали 7 ммоль (0,633 г) AX, перемішували 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Осад триетиламіну гідрохлориду, який випадав, відфільтровували та відкидали, продукт висаджували у 70 мл суміші ацетону й гексану в об'ємному співвідношенні 1:1, осад промивали двома порціями ацетону по 15 мл. Продукт сушили при 40 °C до постійної ваги. Вихід 70%.
- β -ЩД, ацильований AX при мольному співвідношенні 1:8 (β -ЩД- $(A\kappa)_8$). 1 ммоль β -ЩД (1,135 г) розчиняли в 8 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °C) додавали 7 ммоль ТЕА, після цього при перемішуванні поступово додавали 8 ммоль (0,633 г) AX, перемішували 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Осад триетиламіну гідрохлориду, який випадав, відфільтровували і відкидали, продукт висаджували у 70 мл суміші ацетону й гексану в об'ємному співвідношенні 1:1, осад промивали двома порціями ацетону по 15 мл. Продукт сушили при 40 °C до постійної ваги. Вихід 75%.
- β -ЩД, ацильований MA при мольному співвідношенні 1:5 (β -ЩД-(MA)₅). 1 ммоль β -ЦД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °C) додавали 5 ммоль (0,49 г) МА, після цього при перемішуванні додавали 0,5 ммоль (0,505 г) ТЕА, перемішували 2 год при 80 °C і залишали при кімнатній температурі на добу. Відганяли основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висаджували у 40 мл ацетону, осад промивали чотирма порціями по 10 мл ацетону. Продукт сушили при 50 °C до постійної ваги. Вихід 87%.
- β -ЩД, ацильований MA при мольному співвідношенні 1:8 (β -ЩД-(MA)₈). 1 ммоль β -ЩД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °C) додавали 8 ммоль (0,49 г) МА, після цього при перемішуванні додавали 0,5 ммоль (0,505 г) ТЕА, перемішували 2 год при 80 °C і залишали при кімнатній температурі на добу. Відганяли основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висаджували у 40 мл ацетону, осад промивали чотирма порціями по 10 мл ацетону. Продукт сушили при 50 °C до постійної ваги. Вихід 72%.
- 2. Методика проведення фотодеградації MO. Експеримент проводили у конічній колбі (ємність 25 мл); суміш, яку піддавали опроміненню, постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Джерелом УФ-опромінення слугувала УФ-лампа потужністю 26 Вт з максимумом випромінювання при довжині хвилі $\lambda=365$ нм. Початкова концентрація MO-30 ррт; концентрація TiO_2-2 г/л; мольне співвідношення β -ЦД та його похідних : MO становило 10:1; інтервал УФ-опромінення -10–-20 хв. Швидкість перебігу процесу фотодеградації барвника за величиною оцінювали відношенням C/C_0 .

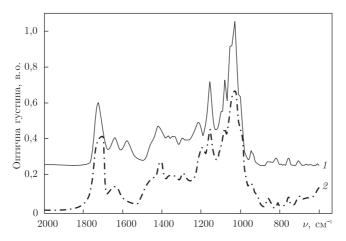


Рис. 1. ІЧ-спектри β -ЦД та його похідних: $1 - \beta$ -ЦД-(MA)₅; $2 - \beta$ -ЦД-(Aк)₇

Встановлена залежність C/C_0 від часу опромінення для фотодеградації МО на ${\rm TiO_2}$ описується рівнянням

$$\frac{C}{C_0} = 1,161 \cdot e^{-0,0186 \cdot t},$$

де C_0 — вихідна концентрація МО; C — концетрація МО через певний проміжок часу; t — час УФ-опромінення, хв.

3. Методика дослідження поверхнево-активних властивостей β-ЦД та його похідних. Концентраційну залежність поверхневого натягу визначали методом Вільгельмі [9] з видозміненнями [10] при 20 °C. Для цього використовували тонку платинову пластину і стаканчик з тефлону. Розчини готували на бідистильованій воді з обов'язковою попередньою оцінкою її поверхневого натягу, використовуючи воду, поверхневий натяг якої збігався із довідниковими даними (72,75 мН/м). Необхідні концентрації досліджуваних сполук отримували методом послідовного розбавлення, величини поверхневого натягу розчинів — шляхом знаходження середнього арифметичного 4–5 окремих вимірів. Похибка вимірів 0,1 мН/м для рівня надійної імовірності 0,95.

З отриманих ізотерм поверхневого натягу визначали значення K, за рівнянням Гіббса обчислювали величини поверхневої концентрації абсорбтиву (Γ) , по ізотермах адсобції — величину максимальної поверхневої адсорбції (Γ_M) .

Результати та їх обговорення. IЧ-спектроскопія: спектри мономерів β -ЩД характеризуються смугами поглинання, характерними для поглинання як груп β -ЩД, так і естерного фрагмента: $\nu_{\rm C=O}=1726~{\rm cm}^{-1}, \nu_{\rm C=O}$ карбоксильної групи 1162, 1263 см $^{-1}$, а $\nu=1044~{\rm cm}^{-1}$ відноситься як до коливань C—О-груп глюкозидного кільця β -ЩД, так і до естерної групи акрилату. Для фрагмента $-{\rm C=CH_2}$ характерні смуги поглинання — 1635 см $^{-1}$ ($\nu_{\rm C=C}$), 808 см $^{-1}$ — позаплощинні деформаційні коливання CH-груп при C=C, 1411 см $^{-1}$ — коливання в площині CH₂-груп при C=C (рис. 1).

Залежно від збільшення ступеня заміщення β -ЦД акрилоїлхлоридом спостерігається відповідне збільшення D смуги $\nu_{\rm C=O}=1726~{\rm cm}^{-1}$ карбоксильної групи відносно D смуги поглинання C—O-груп, $\nu=1044~{\rm cm}^{-1}$.

Фотодеградація МО у присутності TiO_2 і \beta-ЦД та його похідних. Досліджено фотокаталітичну деградацію МО у присутності TiO_2 та β -ЦД і його функціоналізованих

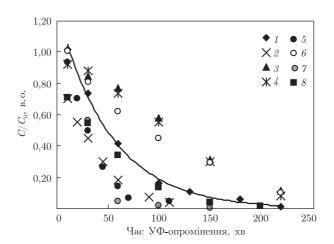


Рис. 2. Вплив β -ЩД та його похідних на фотодеградацію МО: 1- без добавок; $2-\beta$ -ЩД- $(A\kappa)_7$; 3- ГП- β -ЩД; 4- Мет- β -ЩД, $5-\beta$ -ЩД- $(MA)_8$; $6-\beta$ -ЩД, $7-\beta$ -ЩД- $(MA)_5$; $8-\beta$ -ЩД- $(A\kappa)_8$

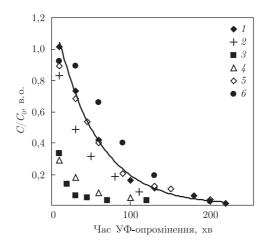


Рис. 3. Фотодеградація МО в присутності TiO_2 у кислому середовищі (pH 3,0–3,3): 1 — без добавок; 2 — ΠCCK ; 3 — винна кислота; 4 — HCl; 5 — метакрилова кислота; 6 — поліакрилова кислота

похідних, які відрізняються за своєю хімічною будовою. Спочатку досліджували швидкість фотодеградації МО без додавання β -ЦД та його похідних. Практично повне знебарвлення барвника відбувалося через 4 год.

Як похідні β -ЦД використовували реагенти: Мет- β -ЦД, β -ЦД- $(A\kappa)_7$, β -ЦД $(A\kappa)_8$, β -ЦД $(MA)_5$, β -ЦД $(MA)_8$ й ГП- β -ЦД, які містять різні функціональні групи. Отримані результати досліджень свідчать про те, що фотодеградації МО сприяють такі похідні: β -ЦД- $(A\kappa)_7$, β -ЦД $(A\kappa)_8$, β -ЦД $(MA)_5$ й β -ЦД $(MA)_8$. Швидкість фотодеградації барвника в присутності цих домішок збільшується порівняно з іншими в 1,5–2,0 раза (рис. 2).

Вплив різних факторів на фотодеградацію МО. Значення рН середовища, де відбувається процес фотодеградації барвника. Різні за хімічною природою кислоти при однаковому значенні рН середовища по-різному впливають на перебіг процесу фотодеструкції МО. Найкраще сприяють цьому процесу винна кислота, ПССК й НСІ (рис. 3). Проведене дослідження з визначення оптимального значення рН середовища, при якому швидкість фотодеградації була б найбільшою, показало, що найкращий інтервал значень рН знаходиться в межах 3–5.

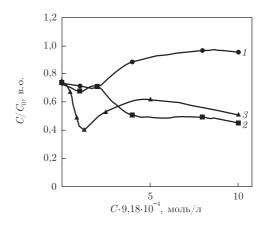


Рис. 4. Вплив концентрацій β -ЦД та його похідних на фотодеградацію МО: $1-\beta$ -ЦД; $2-\beta$ -ЦД-(Ак) $_7$; $3-\beta$ -ЦД-(МА) $_8$

Таблиця 1

Зразок реагентів	Поверхневий натяг, мН/м	Поверхнева концентрація адсорбтива, $\Gamma \cdot 10^{-11}$ моль/см 2	Швидкість фотодеградації МО, C/C_0 (після 60 хв)
ГП-β-ЦД	65,3	0,18	0,77
Мет-β-ЦД	60,4	0,30	0,73
β-ЦД	71	1,10	0,62
β -ЦД- $(MA)_8$	60	2,30	0,14
β -ЩД- $(A\kappa)_7$	58,7	3,30	0,18

Концентрація β -ЩД та його похідних. Дослідження впливу різних концентрацій β -ЩД та його похідних проводили на вихідному β -ЩД, β -ЩД($A\kappa$) $_7$ й β -ЩД(MA) $_8$. Встановлено, що прямої залежності між швидкістю фотодеградції MO та концентрацією домішок немає. Проте відзначимо, що починаючи зі значення концентрації 4 моль/л (для кожної з досліджуваних речовин) швидкість фотодеструкції барвника майже не змінюється (рис. 4).

 Π оверхнево-активні властивості β -ЦД та його похідних. Експериментально отримані параметри, що характеризують поверхнево-активні властивості β -ЦД та його похідних демонструє табл. 1.

Спостерігається кореляція між величинами Γ та C/C_0 , як показано в таблиці між даними параметрами існує прямопропорційна залежність, тобто зі збільшенням значення Γ (при цьому зменшується концентрація MO) збільшується швидкість його фотодеградації.

Таким чином, розглянуті вище результати досліджень показали, що з використанням ${
m TiO_2}$ при одночасному введенні β -ЦД та його похідних у середовище, де відбувається фотодеградація МО, інтенсивність цього процесу підвищується в 1,5–2,0 раза. Було встановлено кореляцію між величинами поверхневої концентрації адсорбтиву та швидкістю фотодеградації барвника.

- 1. Gogate P.R., Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions // J. Adv. Environ. Res. 2004. 8. P. 501–551.
- 2. US EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, 40 CFR, part 63 // Federal Register, Rules and Regulations. 2008. 73, No 7. P. 1–39.
- 3. Голіков А. П., Дейнека О. Г., Позднякова Л. О., Черномаз П. О. Регіональна економіка та природокористування: Навч. посібник / За ред. А. П. Голікова. Київ: Центр учбової літ-ри, 2009. 352 с.

- 4. $\Phi edomo ba$ M. П. Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана: Автореф. дис. . . . канд. хим. наук: спец. 02.00.04 "Физическая химия". Томск, 2009. 22 с.
- 5. Wang G., Qi P., Xue X. et al. Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of β-cyclodextrin // J. Sci. Direct. 2007. 67. P. 762–769.
- 6. Wang G., Wu F., Zhang X. et al. Enhanced TiO₂ photocatalytic degradation of bisphenol E by β -cyclodextrin in suspended solutions // J. Hazardous Mater. 2006. 133. P. 85–91.
- 7. Gaya U. I., Abdullah A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev. 2008. 9. P. 1–12.
- 8. *Бабич І.В., Рябов С.В., Сінельніков С.І. та ін.* Синтез та сорбційні характеристики молекулярно-імпринтованих полімерів на основі модифікованих циклодекстринів // Укр. хім. журн. 2012. 78. № 9./10. С. 64–68.
- 9. *Поверхностные* явления и поверхностно-активные вещества / Под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Ленинград: Химия, 1984. 392 с.
- 10. Φ айнерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М. и др. Простой метод определения поверхностного натяжения и краевых углов смачививания жидкостей // Коллоид. журн. 1970. **32**. С. 620–623.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ Надійшло до редакції 03.07.2013

О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. И. Синельников, член-корреспондент НАН Украины Ю. Ю. Керча

Влияние различных факторов на процесс фотодеградации метилоранжа в присутствии диоксида титана и β -циклодекстрина и его производных

Проведено исследование процесса фотодеградации метилоранжа в присутствии ${\rm TiO_2}$ и β -циклодекстрина (β -ЦД) и его производных. Установлено, что значительно повышают интенсивность этого процесса акрилаты и малеинаты β -ЦД (почти в 1,5–2,0 раза). Исследованы факторы, влияющие на ход процесса фотодеструкции красителя, а именно: значение pH среды, концентрация и поверхностно-активные свойства β -ЦД и его производных. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для эффективной фотодеструкции метилоранжа оптимальные значения pH среды должны находиться в интервале от 3 до 5. Установлена прямая зависимость между отдельными параметрами поверхностно-активных характеристик β -ЦД и его производных.

O. A. Opanasenko, S. V. Riabov, S. I. Sinelnikov, Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. Yu. Kercha

The influence of various factors on the photodegradation of methyl orange in the presence of titanium dioxide and β -cyclodextrin derivatives

The photodegradation process of methyl orange is studied in the presence of TiO_2 and β -cyclodextrin, and its derivatives. It is found that β -CD's maleates and acrylates significantly increase the intensity of this process (about 1.5–2 times). The factors such as pH of the medium, the concentration and surface-active properties of β -CD derivatives, which influence the process of passing dye photodegradation were investigated. The results obtained indicate that the optimum pH of the medium for effective methyl orange destruction ranges from 3 to 5. A direct relationship between the individual parameters of surface-active characteristics of β -CD derivatives is established.

О. В. Свалявин, Н. И. Свалявин, А. Г. Баля, М. Ю. Онисько, $\overline{$ А. В. Туров , В. Γ . Лендел

Синтез тригалогенидных солей тиазолинийпиразоло[4,3-d]пиримидина и особенности их спектров ЯМР

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. П. Хилей)

С помощью реакции галогенциклизации тиоэфиров пиразоло[4,3-d]пиримидинов, содержащих при атоме серы аллильный радикал или его более сложные гомологи, были получены тригалогенидные соли пиразоло[3,4-e][1,3]тиазоло[3,2-a]пиримидиния, содержащие фенильный заместитель при гетероциклическом атоме азота, несущем положительный заряд. Найдено, что в спектрах ЯМР полученных соединений проявляется анизохронность сигналов в парах орто- и мета-протонов и связанных с ними атомов углерода N-фенильного заместителя. Преложена гипотеза о том, что причиной наблюдающихся в спектрах ЯМР аномалий является парамагнитное воздействие аниона на магнитные ядра фенильного заместителя, входящего в состав катиона.

Продолжая исследование реакции галоидциклизации тиоэфиров пиразоло[4,3-d]пиримидина $\mathbf{4a-4b}$ действием галогенов (брома и йода), нами получены трициклические системы $\mathbf{5a-5d}$, аналогично описанным в статьях [1, 2] (схема 1):

$$\begin{split} \mathrm{R} &= \mathrm{H}(\mathbf{4a},\ \mathbf{5a},\ \mathbf{5b}),\ \mathrm{Me}(\mathbf{4b},\ \mathbf{5c},\ \mathbf{5d}) \\ \mathrm{Hal} &= \mathrm{Br}(\mathbf{5a},\ \mathbf{5c}),\ \mathrm{I}(\mathbf{5b},\ \mathbf{5d}) \end{split}$$

При изучении спектров ЯМР синтезированных солеобразных гетероциклических соединений оказалось, что в спектре ЯМР на ядрах 1 Н соединений **5a** и **5b** в растворе ДМСО- d_6 не наблюдается видимых аномалий, однако если измерить спектр в ДМСО- d_6 с добавкой 30% по объему C_6D_6 , вид сигналов ароматических протонов оказывается весьма неожиданным. В области поглощения ароматических протонов можно видеть сигналы пяти неэквивалентных протонов фенильного заместителя (рис. 1). Как видно из приведенного рисунка, сигналы *орто*-протонов 2-Н и 6-Н фенильного заместителя дают два однопротонных дублета, химические сдвиги которых различаются на 0.07 м. д., т. е. они являются

[©] О.В. Свалявин, Н.И. Свалявин, А.Г. Баля, М.Ю. Онисько, А.В. Туров, В.Г. Лендел, 2014

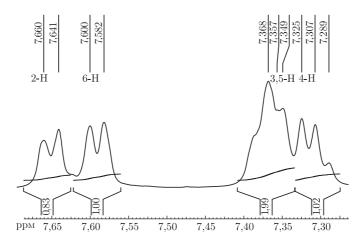


Рис. 1. Фрагмент спектра 1 Н соединения ${\bf 5b}$ в смеси растворителей ДМСО- ${\bf d}_6$ — дейтеробензол в соотношении 2:1. Показана область поглощения ароматических протонов

анизохронными. Сигналы *мета*- и *пара*-протонов фенила дают два триплета с соотношением интенсивностей 2:1, как и следует ожидать исходя из формулы соединения. Спиновая связь между сигналами подтверждается спектром COSY-90. В спектре продукта **5b** на ядрах ¹³С также проявляется анизохронность в парах сигналов *орто*- и *мета*-углеродных атомов фенильного заместителя. Особенно наглядно это видно в спектре APT, в котором имеются сигналы только протонированных атомов углерода (рис. 2).

Как следует из структурной формулы изучаемого соединения (см. схему 1), сигналы в области 125–135 м. д. могут отвечать только протонированным атомам углерода фенильного заместителя. Если бы сигналы *орто-* и *мета-*углеродных атомов имели одинаковые химические сдвиги, то в спектре APT должны были бы быть видны три сигнала ароматических атомов углерода, причем два из них — с удвоенной интенсивностью. Между тем видны сигналы пяти неэквивалентных ароматических групп CH. Таким образом, полученный спектр свидетельствует о том, что сигналы всех ароматических атомов углерода фенильного заместителя анизохронны.

Спектры ЯМР продуктов **5a** и **5b**, которые отличаются только видом аниона, практически неразличимы. Отсюда следует, что замена трийодид-аниона на трибромид-анион не влияет на химические сдвиги магнитных ядер фенильного заместителя.

Для соединений $\mathbf{5c}$ и $\mathbf{5d}$, которые отличаются от предыдущих наличием метильной группы в положении $\mathbf{5}$ гетероциклической системы, в смеси растворителей ДМСО- \mathbf{d}_6 — $\mathbf{C}_6\mathbf{D}_6$ в соотношении 1:2 также наблюдается анизохронность сигналов всех магнитных ядер фенила (рис. 3, см. $\mathbf{5d}$).

Особо интересной является область поглощения ароматических протонов. В наиболее слабом поле (при 8,04 м. д.) в спектре наблюдается однопротонный дублет. Исходя из структурной формулы указанного соединения, этот дублет может принадлежать только сигналу протона 2'-Н фенила. В несколько более сильном поле (при 7,84 м. д.), в спектре присутствует еще один дублет, соответствующий сигналу протона 6'-Н. При 7,78 м. д. можно различить триплет с интенсивностью 1Н, который принадлежит сигналу протона 3'-Н. При 7,73 м. д. в спектре виден мультиплет протонов 4'-Н и 5'-Н. Отсюда следует, что сигналы орто-протонов фенильного заместителя наблюдаются в спектре отдельно и видны в виде двух дублетов.

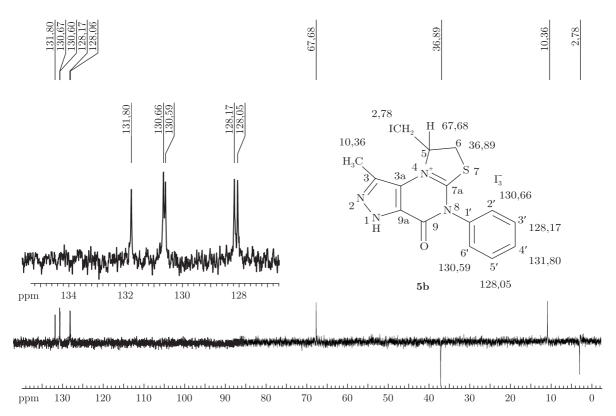


Рис. 2. Спектр АРТ соединения ${\bf 5b}$ в ДМСО-d₆. Сигналы групп СН и СН₃ направлены вверх, а сигналы групп СН₂ — вниз

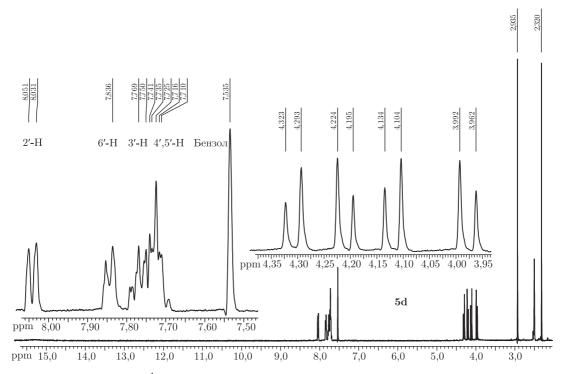
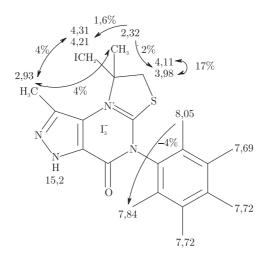


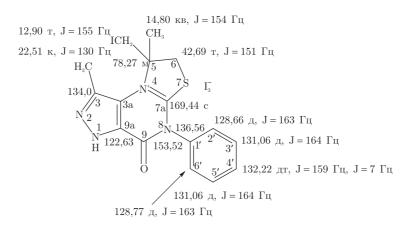
Рис. 3. Вид спектра на ядрах 1 Н соединения ${\bf 5d}$ в смеси ДМСО- ${\bf d}_6-{\bf C}_6{\bf D}_6$ в соотношении 1:2

Подтверждение отнесений сигналов можно получить из экспериментов по гомоядерному эффекту Оверхаузера (схема 2):



Данные эксперименты позволяют выявить пространственную близость протонов в молекуле и обнаружить наличие динамических процессов. Представляет интерес снижение интенсивности дублета протона 6'-H с химическим сдвигом 7.84 м. д. при насыщении сигнала протона 2'-H, имеющего химический сдвиг 8.05 м. д. Это свидетельствует о достаточно большой вероятности поворота фенильного заместителя за время облучения сигнала 2'-H, которое в условиях эксперимента составляло 4 с.

В углеродном спектре соединения **5d** также видна анизохронность *орто-* и *мета-*атомов углерода фенильного заместителя. Так, ниже (схема 3) приведены спектроскопические параметры, найденные из спектра ¹³С без развязки от протонов. Сигнал атома углерода **3a** не виден из-за сильного уширения. Ряд сигналов хотя и заметен в спектре, однако их мультиплетная структура оказывается неразличимой, за исключением КССВ через одну химическую связь. Поэтому на схеме 3 показаны только те КССВ, которые удается определить с достаточной точностью:



Весьма интересным является вопрос о том, почему в исследованных нами соединениях вращение фенильного радикала затруднено настолько, что в спектрах проявляется анизохронность сигналов opmo- и mema-протонов и связанных с ними атомов углерода. Из

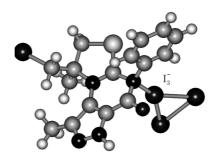


Рис. 4. Шаростержневая модель молекулы **5d**, построенная с помощью программы HYPERCHEM методом молекулярной механики

литературы известно, что обычно для фенильного радикала такие эффекты не наблюдаются [3–5].

Единственным фактором, который отличает изученные молекулы от многих других пространственно-затрудненных соединений, содержащих фенильный заместитель, является наличие в них объемистого аниона, имеющего ионную связь с гетероциклическим атомом азота, несущим положительный заряд. Вероятнее всего, именно локализация аниона, его размеры и магнитная анизотропия приводят к существенному затруднению молекулярного движения фенила. Объемистый анион локализуется возле гетероциклического атома азота, несущего положительный заряд, образуя тесную ионную пару. Существование такой ионной пары, с одной стороны, обуславливает заторможенное вращение фенила, а с другой — вызывает парамагнитные смещения сигналов, расположенных вблизи аниона. Данная ситуация проиллюстрирована в виде шаростержневой модели рис. 4, из которого видно, что в случае, если положительный заряд в катионе изучаемой молекулы локализован на атоме азота N-8, то анион I_3^- создает достаточно большие препятствия для вращения фенильного заместителя вокруг его химической связи с гетероциклическим ядром.

Экспериментальная часть. Синтез целевых соединений осуществлен по методикам, описанным в работах $[1,\ 2,\ 6]$. Идентификация полученных соединений осуществлялась с помощью измерения спектров ЯМР на ядрах 1 H и 13 C, масс-спектров и элементного анализа.

Спектры ЯМР измерены на спектрометре Mercury-400 фирмы "Varian" с рабочей частотой для протонов 400 МГц, а для ядер 13 С — 100 МГц. Химические сдвиги измерены относительно ТМС (внутренний стандарт). Эксперименты по гомоядерному ЯЭО осуществлялись методом разностной спектроскопии ЯМР. При этом время насыщения подавляемого сигнала составляло 4 с. В качестве стандарта интенсивности пиков ЯЭО служило падение интенсивности подавляемого сигнала. Спектры COSY-90 измерялись в спектральном диапазоне 6 кГц, количество инкрементов — 128. Релаксационный промежуток — 1 с. Размер матрицы данных 2048×2048 . Аподизация производилась с помощью функции колокола.

Таким образом, из вышесказанного следует, что в трициклических тиазолинопиразоло[4,3-d]пиримидиний тригалогенидах обнаружена анизохронность сигналов ЯМР *орто*- и *мета*-протонов и атомов углерода N-фенильного заместителя, обусловленная заторможенным вращением фенила. Показано, что наибольшее влияние на спектры оказывает природа используемого растворителя.

1. Meibom D., Bauser M., Meier H. et al. Diversity-oriented synthesis of substituted pyrazolo[4,3-d][1,2,3]triazin-4-ones // Heterocycles. – 2009. – 78. – 71–76.

- 2. *Онисько М. Ю., Свалявин О. В., Лендел В. Г.* Синтез и галогенирование аллилового тиоэфира пиразоло[3,4-d]пиримидина // Химия гетероцикл. соединений. − 2007. − № 4. − С. 602–604.
- 3. $Jackson\ L.\ M.,\ Cotton\ F.\ A.$ Dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy. New York: Acad. Press, 1975. 380 p.
- 4. Jones R. G. The use of symmetry in nuclear magnetic resonance, in NMR principles and progress // New York: Springer, 1969. Vol. 1. 320 p.
- 5. Pretsch E., Buhlmann H., Affolter C. Structure determination of organic compounds. Berlin; Heidelberg: Springer, 2000. 439 p.
- 6. Онисько М. Ю., Свалявин О. В., Лендел В. Г. Синтез алкилтиоэфиров пиразоло[3,4-d]пиримидина // Химия гетероцикл. соединений. -2009. -№ 7. С. 1044-1046.

Ужгородский национальный университет Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев Поступило в редакцию 25.06.2013

О.В. Свалявін, М.І. Свалявін, А.Г. Баля, М.Ю. Онисько, О.В. Туров, В.Г. Лендел

Синтез тригалогенідних солей тіазолінійпіразоло[4,3-d]піримідину та особливості їх спектрів ЯМР

За допомогою реакції галогенциклізації тіоетерів піразоло[4,3-d]піримідинів, що містять при атомі сірки алільний радикал або його більш складні гомологи, були отримані тригалогенідні солі піразоло[3,4-e][1,3]тіазоло[3,2-a]піримідинію, які містять фенільний замісник при гетероциклічному атомі азоту, що несе позитивний заряд. Знайдено, що в спектрах ЯМР отриманих сполук проявляється анізохронність сигналів у парах орто- й мета-протонів та зв'язаних з ними атомів вуглецю N-фенільного замісника. Запропоновано гіпотезу про те, що причиною аномалій, які спостерігаються в спектрах ЯМР, є парамагнітна дія аніона на магнітні ядра фенільного замісника, що входить до складу катіона.

O. V. Svalyavin, M. I. Svalyavin, A. G. Balya, M. Yu. Onis'ko, A. V. Turov, V. G. Lendel

The synthesis of thiazolopyrazolo[4,3-d]pyrimidine trihalogenides and anomalies of their NMR spectra

By the halogenic cyclization reaction of the thioesters of pyrazolo[4,3-d]pyrimidines, which contains allylic radical or its more complete homologs at the sulfur atom, trihalogenic pyrazolo[3,4-e][1,3]thiazolo[3,2-a]pyrimidine salts have been synthesized. It is discovered that, in the NMR spectra of the obtained compounds, anisochronism of the signals in pairs of ortho- and meta-protons and related carbon atoms of phenyl substituent is observed. The hypothesis is stated that the reason for the observed anomalies of NMR spectra is the magnetically anisotropic action of the anion on the phenyl substituent atoms of the cation.

Член-корреспондент НАН Украины В.В. Шевченко, И.М. Ткаченко, Я.Л. Кобзарь, О.В. Шекера

Синтез азометинсодержащих бисфенолов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами

Взаимодействием ароматических диаминов, содержащих фрагменты тетрафторбензола и октафторбифенила, с салициловым альдегидом получены перфторароматические азометинсодержащие бисфенолы как мономеры для синтеза функциональных полимеров. Структуры и спектроскопические их свойства были исследованы с помощью методов UK, 1H , ^{19}F SMP и $V\Phi$ спектроскопии.

Фторированные в ядро ароматические полимеры благодаря уникальным свойствам занимают особое место среди высокомолекулярных соединений [1]. Наличие атомов фтора приводит к росту термостабильности полимеров, а также понижению их значений диэлектрических констант, коэффициента преломления и оптических потерь [2]. Однако синтез фторированных в ядро полимеров ограничен использованием в качестве мономеров индивидуальных гексафторбензола (ГФБ) или декафторбифенила (ДФБ) и сводится, как правило, к полиариловым эфирам [1]. Поэтому расширение спектра указанных полимеров связано с разработкой способов синтеза исходных мономеров, содержащих в своем составе ядра ГФБ или ДФБ. Особый интерес среди таких мономеров представляют бисфенолы, в которых фрагменты 4,4'-тетрафторбензола (ТФБ) или 4,4'-октафторбифенила (ОФБ) отделены от гидроксильных групп феноксильными блоками [3]. Они широко используются как для получения полиэфиров, полиарилатов, так и для дальнейшей модификации по не фторированным ароматическим ядрам [1, 3–6]. Увеличение ароматичности таких бисфенолов наряду с введением в их состав дополнительных функциональных групп позволит не только расширить способы их модификации, но и придать им новые свойства.

Среди функциональных групп особый интерес представляет азометиновая группа. Наличие азометиновых фрагментов в полимерах придает им электрооптические, люминесцентные и жидкокристаллические свойства, а также возможность к комплексообразованию с ионами различных металлов [7–9]. Отметим, что использование готовых азометинсодержащих мономеров представляет собой альтернативный способ синтеза полиазометинов (ПАМ) [8]. Применение ПАМ, полученных традиционным способом (взаимодействие диаминов с альдегидами), затруднено их низкими молекулярными массами и недостаточной растворимостью [8, 9].

Исходя из представленных выше данных, целью настоящего исследования являлась разработка способа синтеза бисфенолов с повышенной ароматичностью и содержащих в своем составе одновременно азометиновые группы, а также перфторированные моно- или бифениленовые ядра.

Экспериментальная часть. Салициловый альдегид ("Merck", 99%) использовался без предварительной очистки. Исходные диамины 1,4'-бис(4-аминофенокси) тетрафторбензол

[©] В. В. Шевченко, И. М. Ткаченко, Я. Л. Кобзарь, О. В. Шекера, 2014

(ДА-1) и 1,4'-бис(4-аминофенокси) октафторбифенил (ДА-2) синтезировали аналогично описанной методике в [10]. Этиловый спирт был очищен непосредственно перед использованием, как приведено в [11].

 $\it Cuhmes nep mopapo матических азометин содержащих бисфенолов (AMB-1 - AMB-2).$

2,2'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)-бис-[окси-4,1-фениленонитрилометилилиден]} дифенол (АМБ-1). Смесь 1 г (0,00274 моль) ДА-1 и 0,67 г (0,00549 моль) салицилового альдегида кипятили в 15 мл этилового спирта на протяжении 4 ч. После охлаждения реакционной смеси, бисфенол отфильтровывали и очищали кипячением в этиловом спирте. Выход 85%. Т. пл. 148–150 °C.

¹H ЯМР, м. д.: (ДМСО-d₆) δ : 12,99 (c, 2H, OH), 8,96 (c, 2H, CH), 7,66 (д, 2H, J = 7,8 Гц, Ph), 7,47 (д, 4H, J = 7,3 Γц, Ph), 7,42 (т, 2H, J = 7,8 Гц, Ph), 7,34 (д, 1H, J = 7,3 Γц, Ph), 7,24 (д, 3H, J = 7,3 Γц, Ph), 7,01–6,97 (м, 4H, Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 3600–3200 (ОН), 2950–2850 (СН), 1618 (-CH=N-), 1514 (Ph), 1285 (Ph-O-Ph), 991 (C-F).

Брутто-формула: $C_{32}H_{20}F_4N_2O_4$. Найдено, %: С 67,63, N 4,78. Вычислено, %: С 67,61, N 4,88.

2,2'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-4,1-фениленонитрилометилилиден]}дифенол (АМБ-2). Данный мономер с азометиновыми группами и фрагментом ОФБ синтезировали аналогично АМБ-1 исходя из ДА-2. Выход 88%. Т. пл. 209–211 °C.

¹Н ЯМР, м. д.: (ДМСО-d₆) δ : 12,77 (c, 2H, OH), 8,96 (c, 2H, CH), 7,67 (д, 2H, J = 7,3 Гц, Ph), 7,50 (т, 2H, J = 7,8 Гц, Ph), 7,45 (т, 2H, J = 7,8 Гц, Ph), 7,3 (c, 2H, Ph), 7,22 (д, 2H, J = 7,3 Гц, Ph), 7,18 (д, 2H, J = 8,3 Гц, Ph), 7,01–6,97 (м, 4H, Ph). ИК-спектр, см⁻¹: 3600–3200 (ОН), 3050–2850 (СН), 1620 (–СН=N–), 1489 (Ph), 1283 (Ph–O–Ph), 978 (С–F).

Брутто-формула: $C_{32}H_{20}F_4N_2O_4$. Найдено, %: С 63,12, N 4,08. Вычислено, %: С 63,16, N 4,19.

Результаты и их обсуждения. Разработанный нами способ синтеза перфторароматических бисфенолов с фрагментами ТФБ (АМБ-1) и ОФБ (АМБ-2) основывается на взаимодействии фторсодержащих диаминов с салициловым альдегидом в этиловом спирте:

где при n=1: ДА-1, АМБ-1; при n=2: ДА-2, АМБ-2.

143

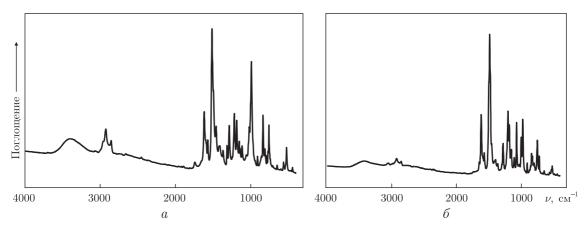


Рис. 1. ИК-спектры фторсодержащих АМБ-1 (a), АМБ-2 (b)

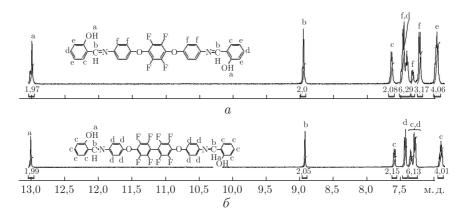


Рис. 2. ¹Н ЯМР-спектры перфторароматических АМБ-1 (a), АМБ-2 (б)

Бисфенолы АМБ-1 и АМБ-2 представляют собой ярко-желтые или бледно-желтые порошки, хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, метиленхлориде. Установлено, что благодаря некопланарности колец ДФБ [12], бисфенол с фрагментом ОФБ лучше растворим в сравнении с мономером, содержащим фрагмент ТФБ.

Строение полученных бисфенолов доказано с помощью ИК, 1 H, 19 F ЯМР и УФ спектроскопии, а также данными элементного анализа. В ИК-спектрах синтезированных бисфенолов АМБ-1 и АМБ-2 (рис. 1) присутствуют полосы поглощения при 1618 и 1620 см $^{-1}$ соответственно, характерные для групп -CH=N- [13]. Широкие полосы поглощения при 3068 см $^{-1}$ (АМБ-1) и 3055 см $^{-1}$ (АМБ-2) свидетельствуют о наличии гидроксильных групп. Присутствие полос поглощения в ИК-спектрах АМБ-1 при 1284 см $^{-1}$ и АМБ-2 при 1282 см $^{-1}$ вызвано валентными колебаниями связи Ar-O-Ar, а валентные колебания ароматических С-С связей наблюдаются при 1458 и 1488 см $^{-1}$ соответственно. Полосы поглощения при 991 см $^{-1}$ (АМБ-1) и 977 см $^{-1}$ (АМБ-2) характеризуют присутствие групп С-F в составе полученных бисфенолов [13].

В спектрах 1 Н ЯМР бисфенолов содержатся синглеты при 12,99 м. д. для АМБ-1 и 12,77 м. д. для АМБ-2, отвечающие протонам (a) гидроксильных групп, а при 8,96 м. д. присутствует сигнал, характерный для протонов (b) группы -CH=N-(puc. 2) [14]. Отме-

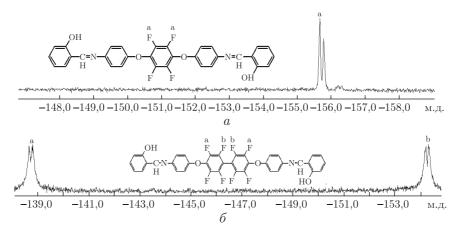


Рис. 3. 19 F ЯМР-спектры бисфенола АМБ-1 (a), АМБ-2 (б)

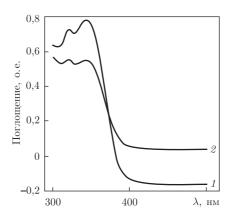


Рис. 4. УФ спектры бисфенолов АМБ-1 (1) и АМБ-2 (2)

тим, что в случае мономера АМБ-1, синглет, отвечающий протону ОН-группы, частично расщепляется с образованием дублета, что указывает на присутствие *транс* и *цис*-изомерных форм в синтезированном соединении (см. рис. 2).

Остальные химические сдвиги в ¹Н ЯМР спектрах бисфенолов АМБ-1 и АМБ-2 в области 7,62–6,93 м. д. отвечают ароматическим протонам, при этом для каждого мономера наблюдается разная картина распределения сигналов, что связано с разным содержанием фторированных фрагментов в этих соединениях (см. рис. 2).

В 19 F ЯМР спектре бисфенола АМБ-1, как было указано выше, в результате uuc-mpauc-usoиверии содержится два синглета, находящиеся рядом друг с другом (см. a на рис. 3), тогда как в 19 F ЯМР спектре АМБ-2 содержится два дублета, которые отвечают четырем атомам фтора фрагмента ОФБ (см. δ).

В УФ-спектре (рис. 4) синтезированного бисфенола АМБ-1 наблюдается максимум поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) в области 344 нм, который относится к $\pi-\pi^*$ -переходам азометиновых групп. Замена фрагмента ТФБ в бисфеноле АМБ-1 на более сильный электроноакцепторный ОФБ фрагмент (АМБ-2) приводит к незначительному смещению максимума поглощения в коротковолновую область спектра 342 нм. Следует ожидать, что аналогичные спектральные характеристики будут иметь и полимеры на основе исследуемых мономеров [15].

Таким образом, разработан способ синтеза фторированных в ядро бисфенолов, в которых 4,4'-тетрафторбензол или 4,4'-октафторбифенил диоксифенильные блоки соединены с фенольными фрагментами с помощью азометиновых групп. Такой дизайн бисфенолов с повышенной ароматичностью позволяет расширить способы функционализации как мономеров, так и полимеров на их основе полимераналогичными превращениями. Очевидно, что сочетание азометиновых групп и атомов фтора в составе синтезированных бисфенолов наряду с повышением термостабильности предоставит новые возможности регулирования электрооптических и оптических свойств полимеров на их основе.

- 1. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Гомза Ю.П. и ∂p . Полиариловые эфиры, содержащие перфторированные моно- и бифениленовые фрагменты в цепи // Полимер. журн. − 2010. − **32**, № 3. − C. 243–250.
- 2. Maier G. Low dielectric constant polymers for microelectronics // Progr. Polym. Sci. 2001. 26, No 1. P. 3–65.
- 3. *Каменева Т. М., Маличенко Б. Ф., Шелудъко Е. В. и др.* Бисфенолы на основе гексафторбензола и декафторбифенила // Журн. орган. химии. − 1989. − **25**, № 3. − С. 576–582.
- 4. Tkachenko I., Shekera O., Bliznyuk V., Shevchenko V. Fluorinated allyl-, acetyl- and bromo containing hydroxyl-substituted phenyl ethers with a hexafluorobenzene or decafluorobiphenyl central unit // J. Fluor. Chem. 2013. 149, No 1. P. 36–41.
- 5. Шевченко В. В., Ткаченко И. М., Кононевич Ю. Н. и ∂p . Синтез фторированных азосодержащих бисфеолов // Доп. НАН України. 2010. № 7. С. 136–141.
- 6. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Сидоренко А.В., Шевера О.В. Синтез и свойства азобисфенолов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые ядра // Там само. 2013. № 3. С. 130-135.
- 7. Iwan A., Sek D. Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications // Progr. Polym. Sci. -2008. -33, No 3. P. 289-345.
- 8. Grigoras M., Catanescu C. O. Imine oligomers and polymers // J. Macromolec. Sci. Part C. Polym. Rev. 2004. 44, No 2. P. 131–173.
- 9. Saraii M., Entezami A.A. Synthesis and characterization of poly schiff bases derived from 5a,10b-di-hydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran-2,9-dicarbaldehyde with various diamines // Iran. Polym. J. 2003. 12. P. 43–50.
- 10. *Бородин А. Е., Маличенко Б. Ф.* Ароматические фторированные диамины // Докл. АН УССР. Сер. Б. − 1978. № 8. С. 710–712.
- 11. *Органикум.* В 2 т. Т. 2 / Пер. с нем.: 4-е изд. Москва: Мир, 2008. 488 с.
- 12. Aroney M. J., Calderbank K. E., Pierens R. K. Electric birefringences and solution-state conformations of decafluorobiphenyl and decafluorobenzophenone // J. Molecular Structure. 1985. 127, No 1./2. P. 175–180.
- 13. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. $590~\mathrm{c}$.
- 14. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Москва: Мир, 1968. Т. 1. 630 с.
- 15. $\it Kaзицына Л. A.$ Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 31.05.2013

Член-кореспондент НАН України В. В. Шевченко, І. М. Ткаченко, Я. Л. Кобзар, О. В. Шекера

Синтез азометинвмісних бісфенолів з перфторованими моно- і біфеніленовими фрагментами

Взаемодією ароматичних діамінів, що містять фрагменти тетрафторбензолу і октафторбіфенілу, з саліциловим альдегідом синтезовано перфторароматичні азометинвмісні бісфеноли як мономери для отримання функціональних полімерів. Структури та спектроскопічні їх властивості було досліджено за допомогою методів IЧ, 1 Н, 19 F ЯМР та УФ спектроскопії.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. V. Shevchenko, I. M. Tkachenko, Ya. L. Kobzar, O. V. Shekera

Synthesis of azomethine-containing bisphenols with perfluorinated mono- and biphenylene moieties

By the interaction of aromatic diamines containing fragments of tetrafluorobenzene and octafluorobiphenyl with salicylic aldehyde, perfluoroaromatic azomethine containing bisphenols, as monomers for the synthesis of functional polymers, are obtained. Their structures and spectroscopic properties are studied by methods of IR, ¹H and ¹⁹F NMR, and UV-vis spectroscopy.



БІОЛОГІЯ

УДК 631.461.4:628.16.0671

П.І. Гвоздяк, О.В. Сапура, В.Ф. Коваленко, О.С. Болгова, В.П. Демчина

Звільнення питної води від нітратів пробіотиками

(Представлено академіком НАН України В. С. Підгорським)

Вивчали ефективність очищення питної води від нітратів за допомогою пробіотичних бактерій Bacillus subtilis, B. licheniformis, а також Lactobacillus acidophilus, L. bifidus, L. bulgaricus і Streptococcus thermophilus, які входять до складу відповідних медичних препаратів. Показано, що при повільному $(0,1\ \text{м/год})$ фільтруванні води з вмістом нітратів $300\text{--}500\ \text{мг/дм}^3$ через зернисте (пісок, активоване вугілля) та волокнисте (хімічне волокно у вигляді носія BIЯ) завантаження з попередньо іммобілізованими на них пробіотичними бактеріями концентрація нітратів зменшувалася до рівня нижче $2,5\ \text{мг/дм}^3$. Життедіяльність та денітрифікуючу здатність мікроорганізмів підтримували додаванням до досліджуваної води етилового спирту в кількості $0,1\ \text{см}^3$ на кожні $100\ \text{мг}\ \text{KNO}_3$. Газ, що утворювався під час денітрифікації, складався на 95--97% з N_2 , незначної кількості $\text{CO}_2\ (0,1\text{--}0,3\%)$, іноді $\text{C}_2\text{H}_4\ (<1\%)}$, $\text{H}_2\text{O}\ (2\text{--}3\%)$ і не містив H_2 , CH_4 , H_2S . Біотестування (на дафніях, гідрах, зернах озимої пшениці) підтвердило високу якість і безпечність одержаної в результаті пробіотичної денітрифікації води.

Забруднення природних вод нітратами зростає катастрофічно у всьому світі, що змушує закривати криниці та використовувати дорогі багатоступеневі методи очищення питної води [1, 2]. В Україні також спостерігається неухильне щорічне збільшення кількості понаднормово забруднених нітратами джерел питної води [3]. Встановлено, що нітрати у підвищеній концентрації в питній воді згубно впливають на організм людини, а у дітей легко відновлюються до нітритів, які взаємодіють з гемоглобіном крові, спричиняючи утворення метгемоглобіну, що призводить до хвороби крові, відомої як "посиніння шкірних покривів" ("blue baby syndrome") [4]. Відповідно до міжнародних і вітчизняних стандартів концентрація нітратів у питній воді не повинна перевищувати 45 мг NO_3^- в 1 дм^3 , а в доочищеній — навіть 5 мг NO_3^- в 1 дм^3 [5], тоді як в криницях багатьох областей України цей рівень сягає 950 мг NO_3^- в 1 дм^3 [3, 4].

Існує ряд хімічних (відновлення залізом, алюмінієм, паладієм тощо), фізико-хімічних (електродіаліз, іонний обмін, нанофільтрування, зворотний осмос) та біологічних (гетеро-

[©] П.І. Гвоздяк, О.В. Сапура, В.Ф. Коваленко, О.С. Болгова, В.П. Демчина, 2014

трофна і автотрофна денітрифікація, застосування мембранних біореакторів) методів звільнення води від нітратів, однак на практиці використовується лише іонний обмін, зворотний осмос, еклектродіаліз та гетеротрофна (біологічна) денітрифікація [1, 6, 7].

Біологічна денітрифікація відома майже півтора століття. Завдяки своїй простоті, відносній дешевизні та безумовній екологічності даний метод дуже широко й успішно використовується в очищенні промислових і особливо комунальних стічних вод, однак у підготовці питної води стикається з певними труднощами, пов'язаними в основному з гігієнічними застереженнями щодо безпеки мікроорганізмів-денітрифікаторів, а також з технологічними складнощами іммобілізації бактерій на різноманітних носіях [8, 9].

Метою даного дослідження було вивчення процесу очищення питної води від надлишку в ній нітратів за допомогою пробіотичних бактерій, які, як відомо [10], не тільки нешкідливі, а й надзвичайно корисні для здоров'я людини — від немовляти до найповажнішого віку.

Матеріали і методи. У дослідах використовували ліофілізовані маси живих мікробних клітин Bacillus subtilis та Bacillus licheniformis медичного препарату "Біоспорин-Біофарма" (Україна) та Lactobacillus acidophilus, Lactobacillus bifidus, Lactobacillus bulgaricus і Streptococcus thermophilus препарату "Йогурт у капсулах" ("Pharma science", Канада). Культури вирощували на поживному агарі Державного підприємства "Експериментальний завод медпрепаратів" ІБОНХ НАН України та іммобілізували на попередньо простерилізованих: 1) піску, через який фільтрують питну воду на Дніпровській водопровідній станції ПАТ "АК "Київводоканал"; 2) піску гранодіоритному [11] (розмір фракції 3,0–5,0 мм), за ТУ У 324584-01-80-01; 3) гранульованому активованому вугіллі мікропористому бітумному з високими адсорбційними властивостями та волокнистому носієві ВІЯ за ТУ 995990.

Воду з крана, відстояну протягом доби, з внесеними до неї по 300–500 мг KNO₃ та по 0.5–0.7 см³ етилового спирту на 1 дм³ води, пропускали знизу вверх спочатку під гідростатичним тиском, а потім за допомогою перистальтичного насоса в режимі повільного фільтрування (зі швидкістю 0.1 м/год) через 20–25 см шар іммобілізованого пробіотиками піску, гранодіориту і активованого вугілля в колонках діаметром 30, 50 та 80 мм відповідно.

Іммобілізований пробіотиками носій ВІЯ монтували в колонці діаметром 20 мм і висотою шару 100 см з розрахунку 10 кг носія в 1 м 3 фільтра.

Досліди проводили при кімнатній температурі $(12-25\ ^{\circ}\mathrm{C})$ протягом 300 діб з перервами на 1 і 3 міс. Хімічний аналіз води на вміст нітрат-іона здійснювали за методом трихвильової фотометрії в ультрафіолеті [12] та за допомогою паперового Nitrat-Test фірми "Merck" (Німеччина). Кількість мікроорганізмів в очищеній воді визначали за ГОСТ 18963-73.

Для визначення складу газу, що утворюється при звільненні води від нітратів за допомогою пробіотичних бактерій, в біореактори — ПЕТ-пляшки місткістю 5,5 дм³ — вносили по 1 дм³ носія (піску, активованого вугілля) з іммобілізованими на ньому пробіотиками, 3 дм³ відстояної водопровідної води, 6 г KNO₃ і 12 см³ етанолу. Пляшки закривали гумовими корками з отворами зі скляними патрубками, на які одягали гумові шланги, які після повного витіснення повітря з ПЕТ-пляшок перекривали затискачами. Біореактори інкубували в термостаті (28 °C) протягом 3–4 діб, і газ, що утворювався, спрямовували в попередньо заповнені 20%-м водним розчином NaCl газові піпетки. Аналіз газу здійснювали на газовому хроматографі 6890N ("Agilent", США) у спеціальній лабораторії при Інституті газу НАН України. Умови аналізу: детектор — катарометр; аналіз легких газів проводили на колонці МОLSIV завдовжки 15 м, вуглеводнів — на колонці PLOTQ завдовжки 15 м. Зразки газу вводили безпосередньо в дозатор хроматографа.

Досліди ставили в чотирьох повторностях.

Біотестування води до та після пробіотичої денітрифікації здійснювали на представниках безхребетних водних організмів, а також на зернах озимої пшениці. Безхребетні — гідра *Hydra attenuata* (Palles, 1860) та *Daphnia magna* (Straus, 1820) досліджувалися за затвердженими в Україні ДСТУ 4173 : 2003 і ДСТУ 4174 : 2003, що відповідають міжнародним стандартам ISO 6341 : 1996 та ISO 10706 : 2000. Тест-організми експонували в статичних системах протягом 96 год.

Зерна озимої пшениці $Triticum\ durum\ Desf.$ пророщували на зволожених контрольною та досліджуваною водою кружечках фільтрувального паперу в чашках Петрі (по 10 штук у кожній) при 20–22 °C протягом 72 год. Після закінчення експозиції вимірювали довжину і масу корінців.

Статистичну обробку результатів дослідження проводили за загальноприйнятими методами варіаційної статистики. Вірогідність різниці (p < 0.05) оцінювали за t-критерієм Стьюдента; використовували прикладну програму "Microsoft Excel".

Результати та їх обговорення. Запропоновані ще 1829 р. англійським інженером Дж. Сімпсоном так звані повільні, або англійські, фільтри для підготовки питної води [13] переживають зараз певне відродження. Відомо, що на будь-яких завантаженнях таких фільтрів — піску, активованому вугіллі тощо — інтенсивно розвиваються мікроорганізми, утворюючи потужну біоплівку, яка сприяє очищенню води. Водночас дослідження останніх років свідчать про неабияку розмаїтість організмів, що створюють таку біоплівку, про присутній в ній вміст і не дуже бажаних мікробів. Аби уникнути такого розвитку подій, було запропоновано не покладатися на спонтанне створення біоплівки з тих мікроорганізмів, які існують у воді, що очищається, а іммобілізувати на завантаженнях фільтрів епідемічно безпечних, корисних для здоров'я людини пробіотичних бактерій [14].

У розвиток цієї ідеї ми іммобілізували на завантаженнях фільтрів для води саме пробіотичних бактерій, які до того ж здатні здійснювати процес денітрифікації — відновлення нітратів до молекулярного азоту з використанням етилового спирту як джерела електронів, енергії та вуглецю. Використовували ретельно перевірених штамів бактерій, які входять до складу медичних препаратів і продаються в аптечній мережі.

Завантажені носіями з іммобілізованими на них пробіотичними бактеріями лабораторні колонки-фільтри довелося спочатку промити протягом двох діб у режимі "повільного" фільтрування для остаточного їх "дозрівання" і запобігання вимиванню з них надлишкової кількості пробіотичних бактерій. Подальше пропускання води з підвищеним у декілька разів порівняно з гранично допустимою концентрацією (45 мг/дм³) вмістом нітратів (300–500 мг ${\rm KNO_3/дm^3}$ води) та етанолу (0,5–0,7 ${\rm cm^3/дm^3}$ води) зі швидкістю 0,1 м/год приводило до стабільного зниження концентрації нітратів до рівня менше 2,5 мг/дм³ (за методом трихвильової фотометрії в ультрафіолеті) і до їх відсутності (за паперовим нітрат-тестом).

Мікробіологічний аналіз очищеної води показав наявність бактерій (за культуральними ознаками та мікроскопією — практично тільки використовуваних пробіотиків) у кількостях 30–70 колоній утворюючих одиниць в $1~{\rm cm}^3$ води.

Однак згодом з'ясувалося, що газ, який утворюється в результаті денітрифікації безпосередньо в місцях, де знаходяться іммобілізовані бактерії, тобто в тілі фільтра, своєрідно кольматує завантаження, утруднює проходження води крізь піщані та вугільні фільтри. Збільшення гідростатичного тиску води, що подавалася на фільтрування, до 2,5 м не дало бажаних результатів. Перехід до колонок більшого діаметра (80 мм), періодичне обережне перемішування завантаження тонким металевим шпателем на деякий короткий час покращувало ситуацію, проте не вирішувало проблеми. Заповнення фільтра крупнозернистою

(розміром 3–5 мм) фракцією градіоритного піску з іммобілізованими на ньому пробіотиками продовжило нормальну безперебійну роботу фільтра до 10–12 діб, а тоді доводилося перезаряджати фільтр. Потрібно також звернути увагу на те, що висота шару завантаження (піску, вугілля) фільтра в лабораторних умовах була в декілька разів меншою від шару класичного "англійського" фільтра (100 см). Подальші дослідження проводили з подачею води, що очищається, на фільтри знизу вверх за допомогою перистальтичних насосів, підтримуючи швидкість фільтрування до 0.1 м/год. Концентрація нітратів у воді на виході з фільтра не перевищувала 2.5 мг/ дм³, число мікроорганізмів в 1 см³ рідко сягало 100–110, рН зростало на 0.2–0.5 одиниць; окисно-відновний потенціал знижувався з -15...-21 до -50...-57 мВ.

Використання волокнистих носіїв ВІЯ з іммобілізованими на них пробіотиками в колонці з висотою шару 100 см не забезпечувало надійного утримування мікроорганізмів, їх кількість у воді на виході з колонки у декілька разів і навіть на порядки перевищувала норму, затверджену ГОСТ 2874–82 "Вода питна", і тому довелося пропускати воду після цього фільтра через додатковий фільтр з шаром піску завтовшки 5 см для відділення мікробних клітин від позбавленої нітратів води. Місячна і навіть тримісячна перерва у фільтруванні води через завантаження з пробіотиками не спричинялася до втрати денітрифікуючої здатності іммобілізованих бактерій: вже через 18–24 год після відновлення повільного фільтрування забрудненої нітратами води концентрація нітратів знижувалася до 2 мг/дм^3 і нижче. Як показав хроматографічний аналіз, газ, що утворювався в результаті пробіотичної денітрифікації в періодичних умовах культивування мікроорганізмів у 5,5 дм³ ПЕТ-пляшках, на 95–97% складається з N₂; у ньому міститься незначна (0,1–0,3%) кількість CO₂, іноді C_2H_4 (менше 1%), решта (2–3%) — H_2O ; відсутні — водень, метан, сірководень. У процесі такої періодичної (без протоку води з нітратами) денітрифікації рН води збільшується з початкових 6.2 до 8.6 і навіть 9.5 одиниць; окисно-відновний потенціал знижується з +50до -80...-130 мВ.

Таким чином, у результаті проведеної роботи показана можливість очищення питної води від небезпечного забруднення — нітратів — у надлишкових концентраціях за допомогою екологічно та гігієнічно безпечних, корисних для здоров'я людини пробіотичних бактерій.

Автори висловлюють подяку канд. хім. наук І. О. Калиниченку за визначення нітратів у воді, канд. техн. наук Б. М. Борисову за надання градіоритного завантаження та громадській організації "МАМА-86" за паперові нітрат-тести.

- 1. Archna, Sharma S. K., Sobti R. Ch. Nitrate removal from ground water: a review // E-J. Chem. -2012. -9, No 4. -P. 1667–1675.
- Burow K. R., Nolan B. T., Rupert M. G., Dubrovsky N. M. Nitrate in groundwater of the United States // Environ. Sci. and Technol. – 2010. – 44, No 13. – P. 4988–4997.
- 3. *Коваль В. В., Наталочка В. О., Ткаченко С. К., Міненко О. В.* Динаміка забруднення вод сільськогосподарського призначення нітратами в умовах Полтавської області // Вісн. Полтав. держ. аграр. академії. 2011. № 2. С. 32–36.
- 4. Bondarenko Y. G., Samotuga V. V., Papach V. V., Bilyk L. I. Medical-hygienic evolution of the impact of the nitrates of water of decentralized water delivery sources on the health status of the children of the early age // Environ. and Health. 2011. No 4. P. 23–25.
- 5. Гончарук В. В. SOS: Питьевая вода // Химия и технология воды. 2010. **32**, № 5. С. 463–512.
- 6. Zhang Y., Angelidaki I. A new method for in situ nitrate removal from groundwater using submerged microbial desalination-denitrification cell (SMDDC) // Water Res. 2013. 47, No 5. P. 1827–1836.
- 7. Гончарук В. В., Клименко Н. А., Савчина Л. А. и ∂p . Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды // Химия и технология воды. − 2006. − 28, № 1. − С. 3–95.
- 8. Иванов В. Н., Уланов М. Н., Стабникова Е. В. Денитрификация питьевой воды клетками Paracoccus denitrificans в природной и искусственно сформированной биопленках // Там же. −2001. −№ 2. − С. 209–218.

- 9. Уланов М. М. Розробка технології денітрифікації підземної води у реакторі з фіксованою біоплівкою: Автореф. дис. . . . канд. техн. наук / Національний університет харчових технологій. Київ, 2003. 26~c.
- 10. *Широбоков В. П., Янковський Д. С., Димент Г. С.* Мікробна екологія людини з кольоровим атласом: Навч. посібник. Київ: ТОВ "Червона Рута-Турс", 2009. 312 с.
- 11. Π ат. 30382 Україна, МПК В01 D 24/00. Спосіб очищення води / Б. М. Борисов, В. С. Гедз, В. В. Байранов. 2001, Бюл. № 11.
- 12. $\mathit{Калиниченко}\ \mathit{И. Е.,\ Демуцкая}\ \mathit{Л. H.}\ \mathit{Определение}\$ нитратов в питьевой воде методом трехволновой фотометрии в ультрафиолете $//\$ Журн. аналит. химии. -2004. $-\mathbf{59},$ № 3. С. 240-244.
- 13. Хлопин Г. В. Курс общей гигиены. Москва; Ленинград: Госиздат, 1930. 556 с.
- 14. Пат. 98326 Україна, МПК С02F 3/34 (2006.01). Спосіб біологічного доочищення питної води / П.І. Гвоздяк // Промислова власність. 2012, Бюл. № 9.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ Інститут газу НАН України, Київ

Надійшло до редакції 25.06.2013

П. И. Гвоздяк, Е. В. Сапура, В. Ф. Коваленко, Е. С. Болгова, В. П. Демчина

Освобождение питьевой воды от нитратов пробиотиками

Изучали эффективность очистки питьевой воды от нитратов с помощью пробиотических бактерий Bacillus subtilis, B. licheniformis, а также Lactobacillus acidophilus, L. bifidus, L. bulgaricus и Streptococcus thermophilus, которые входят в состав соответствующих медицинских препаратов. Показано, что при медленном $(0,1\ \text{м/ч})$ фильтровании воды, содержащей $300-500\ \text{мг/дм}^3$ нитратов, через зернистые (песок, активированный уголь) и волокнистую (химическое волокно в виде носителя ВИЯ) загрузки с предварительно иммобилизованными на них пробиотическими бактериями концентрация нитратов уменьшается до уровня ниже $2,5\ \text{мг/дм}^3$. Жизнедеятельность и денитрифицирующую способность микроорганизмов поддерживали добавкой к исследуемой воде этилового спирта в количестве $0,1\ \text{см}^3$ на каждые $100\ \text{мг}\ \text{KNO}_3$. Образующийся в результате денитрификации газ состоял на 95-97% из N_2 , незначительного количества $CO_2\ (0,1-0,3\%)$, иногда $C_2H_4\ (<1\%)$, $H_2O\ (2-3\%)$ и не содержал H_2 , CH_4 , H_2S . Биотестирование (на дафниях, гидрах, зернах озимой пшеницы) подтвердило высокое качество и безопасность полученной в результате пробиотической денитрификации воды.

P. I. Gvozdyak, E. V. Sapura, V. F. Kovalenko, E. S. Bolgova, V. P. Demchyna Dismissal of potable water from nitrate by means of probiotics

We have investigated the purification of potable water from nitrate by means of probiotic bacteria Bacillus subtilis, B. licheniformis, as well as Lactobacillus acidophilus, L. bifidus, L. bulgaricus, and Streptococcus thermophilus, which form a part of corresponding medical preparations. It is shown that the slow $(0.1 \text{ m} \cdot h^{-1})$ filtration of water with contents $300\text{-}500 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ of nitrate through grains of sand and activated carbon or the chemical fiber under the pretext of carrier "VIYA" with immobilized probiotic bacteria on them led to a reduction of the nitrate concentration below $2.5 \text{ mg} \cdot l^{-1}$. Ethanol $(0.1 \text{ ml}\ to\ each\ 100 \text{ mg}\ KNO_3)$ was added to treated water to support the microbial growth. The denitrification gas consisted of 95-97% of N_2 , $0.1-0.3\%-CO_2$, sometimes C_2H_4 (<1%), and $(2-3\%)-H_2O$ and did not contain H_2 , CH_4 , H_2S . The biotests showed a high quality and safety of obtained water.

А. В. Головань, С. Д. Загородня, Н. В. Нестерова

Вивчення апоптозстимулюючого впливу похідних ізонікотинової кислоти на моделях латентної та гострої ВЕБ інфекцій

(Представлено академіком НАН України В. С. Підгорським)

Сучасною стратегією терапії вірусних захворювань, особливо вірусіндукованих пухлинних новоутворень, є пошук індукторів апоптозу, які б діяли на один чи декілька етапів апоптотичного процесу. Досліджено здатність похідних ізонікотинової кислоти стимулювати апоптоз у лімфобластоїдних клітинах Raji на фоні інфекції вірусом Епштейна—Барр. Показано, що йодвмісна сполука ПВ-1 інгібує експресію білка Bcl-2 через 48 год в інфікованих вірусом клітинах, тобто при розвитку літичної інфекції. Сполука ПВ-2 індукує незначне зниження рівня експресії білка Bcl-2 на ранній точці, однак таке зниження не пов'язано з вірусною інфекцією, а пояснюється впливом речовини безпосередньо на процеси клітинного апоптозу. Суміш сполук ПВ-1 і ПВ-2 (речовина ПВ-10) викликає пролонговане інгібування експресії білка Bcl-2 в вірусінфікованих клітинах, що свідчить про залучення механізмів індукції апоптозу, пов'язаних з репродукцією вірусу. Таким чином, дані сполуки є ефективними при розвитку гострої літичної інфекції і можуть запобігати переходу інфекції в латентний стан за рахунок індукції процесів апоптозу.

Гомеостаз організму підтримується балансом між загибеллю та поділом клітини. Порушення регуляції механізмів загибелі клітин спричинює різні види захворювання. Віруси мають здатність уникати розвитку апоптотичного процесу в інфікованих клітинах. Для цього у вірусному геномі закодовані інгібіторні білки, які блокують один із ключових регуляторних елементів апоптозу. Наприклад, у геномі вірусу Епштейна—Барр (ВЕБ) закодовано білок ВНRF-1, який є структурним та функціональним гомологом клітинного білка Всl-2 і може блокувати апоптоз, індукований рецепторами смерті, нестачею факторів росту, гранзимом В, дерегуляцією с-тус та р53. Продукт вірусного гена LMP-1 може підвищувати експресію Всl-2, що призводить до вірусної латентності та необмеженого поділу клітин. Сучасною стратегією терапії вірусних захворювань, особливо вірусіндукованих пухлинних новоутворень, є пошук індукторів апоптозу, які б діяли на один чи декілька етапів апоптотичного процесу [1, 2].

4-(N-бензил)амінокарбоніл-1-метилпіридиній йодид — це нестероїдний протизапальний препарат, який, крім протизапальної дії, має виражену інтерфероногенну та антивірусну дію і не виявляє значних побічних ефектів по відношенню до організму [3–5]. Показано здатність нестероїдних протизапальних препаратів, таких як ібупрофен та флурбіпрофен, викликати апоптоз в епітеліальних клітинах шлунка морських свинок [6].

Метою проведеного дослідження було вивчити здатність 4-(N-бензил)амінокарбоніл-1-метилпіридиній йодиду і його похідних стимулювати апоптоз у лімфобластоїдних клітинах Raji на фоні BEБ інфекції та виявити зміни рівня експресії білка Bcl-2.

[©] А.В. Головань, С.Д. Загородня, Н.В. Нестерова, 2014

Матеріали та методи. Культури клітин. Культура клітин Raji — лімфобластоїдні клітини людини В-фенотипу з лімфоми Беркітта, які містять 50–60 копій геному ВЕБ в епісомній формі і експресують лише латентні вірусні білки. Клітини В95–8 — лейкоцити мавпи мармазетки, які трансформовані ВЕБ та продукують інфекційні вірусні частинки. Культури клітин отримані з банку культур Інституту вірусології ім. Д. І. Івановського РАМН (Москва). Культивування клітин та їх інфікування вірусним матеріалом, отриманим із супернатанту клітин В95–8, проводили за методикою Уоллза та Крофорда [7].

Досліджувані речовини. 4-(N-бензил) амінокарбоніл-1-метилпіридиній йодид (ПВ-1, м. м. 354) та його похідні: ПВ-2 (м. м. 235) — не містить молекулу йоду в своїй структурі та ПВ-10, що є сумішшю ПВ-1 та ПВ-2 у рівних співвідношеннях 1 : 1. Структурні формули досліджуваних речовин наведено в роботі [5]. Речовини вносили в концентрації 50 мкг/мл.

Виявлення апоптотичних клітин. Для визначення відсотка апоптотичних клітин за станом ядер клітини фарбували флуоресцентним барвником Hoechst 33 342 ("Sigma", США) за методикою, відпрацьованою нами та описаною в роботі [8]. Визначення відсотка апоптотичних клітин за фрагментацією ДНК проводили за методикою, описаною в [9], з подальшим електрофоретним розділенням ДНК фрагментів у 1,5% агарозному гелі.

Проточна цитометрія. Клітини Raji, оброблені вірусом та досліджуваними сполуками, фіксували в 4% параформальдегіді з наступною обробкою 90% метанолом. Як первинні антитіла використовували моноклональні антитіла до Bcl-2 ("Sigma", США) в розведенні 1 : 500. Вторинні антитіла, FITC-кон'юговані ("Sigma", США), вносили в розведенні 1 : 100. Аналіз проводили за допомогою проточного цитометра COULTER EPICS XL ("Весктап", США) з програмним забезпеченням SYSTEM IITM. Отримані дані аналізували за допомогою програмного забезпечення FlowJo vX.0.6 (Tree Star Inc., США).

Статистична обробка результатів. Усі дослідження проводили в трьох повторах. Визначали середні значення і стандартні похибки. Різницю між середніми оцінювали за критерієм Фішера і вважали достовірною при $p \le 0.05$ [10]. При аналізі результатів, отриманих у проточному цитометрі, статистичну обробку даних виконували в програмі FlowJo vX.0.6 (Tree Star Inc., США).

Результати та їх обговорення. Вплив досліджуваних речовин (50 мкг/мл) на розвиток апоптозу в інфікованих клітинах вивчали через 3, 24 та 48 год за станом ядерного апарату. Контролями в досліді були неінфіковані та інфіковані ВЕБ клітини, не оброблені речовинами. На ранній часовій точці кількість апоптотичних клітин становила 10% як у неінфікованих, так і в інфікованих вірусом клітинах (рис. 1, a). Через 24 та 48 год дії речовини ПВ-1 (рис. 1, a) даний показник у варіанті неінфікованих вірусом клітин знижувався до 15%. Під впливом речовини ПВ-2 (див. рис. 1, 6) кількість апоптотичних клітин у варіанті неінфікованих клітин становила 13% через 48 год культивування, що на 2% перевищує вихідний показник апоптозу (11%) у культурі клітин. Натомість в інфікованих клітинах кількість апоптотичних клітин знижувалася до 8%. Дослідження розвитку апоптозу при обробці клітин речовиною ПВ-10 (див. рис. 1, 6) показало, що в неінфікованих клітинах кількість апоптотичних клітин залишалася на рівні 7—8% через 48 год (початковий рівень становив 8%), а у випадку інфікованих клітин цей показник зростав до 11 і 15% відповідно через 24 та 48 год експозиції.

Ще одним підходом для виявлення впливу речовин на стимулювання апоптозу в культурі клітин є визначення стану ДНК за допомогою горизонтального електрофорезу в агарозному гелі за утворенням "апоптотичної драбини" — фрагментів клітинної ДНК, які виникають під час апоптозу за рахунок міжнуклеосомної фрагментації ДНК. Електрофоре-

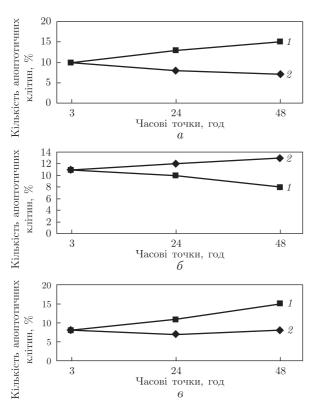


Рис. 1. Кількість апоптотичних клітин в інфікованих (1) та неінфікованих ВЕБ (2) культурах лімфобластоїдних клітин Raji під дією 4-(N-бензил)амінокарбоніл-1-метилпіридиній йодиду (ПВ-1) (a) та його похідних ПВ-2 (b) і ПВ-10 (a) у концентрації 50 мкг/мл. (Метод фарбування Hoescht 33 342). На графіках наведено середні значення, стандартна похибка для яких $\leq 2\%$. Різниця між середніми є достовірною при $p \leq 0.05$. Кількість апоптотичних клітин у контролях не перевищувала 5%

тичне розділення ДНК досліджених зразків показало, що в контрольних зразках, не уражених вірусом, а також у зразках, інфікованих ВЕБ, без додавання досліджуваних речовин ДНК-фрагменти не утворюються (рис. 2, треки 1 і 2 відповідно). Апоптотичну драбину спостерігали в зразках неінфікованих та інфікованих клітин, оброблених речовинами ПВ-1 і ПВ-2, через 24 год (див. рис. 2, треки 3 і 4). Через 48 год ДНК-фрагменти спостерігали тільки в зразках з неінфікованими клітинами, обробленими речовиною ПВ-2.

Здатність досліджуваних речовин впливати на рівень експресії білка Bcl-2 в клітинах Raji оцінювали через 3, 24 та 48 год. Як контрольні були використані клітини, неінфіковані та інфіковані BEБ і необроблені сполуками. Рівень експресії білка Bcl-2 проводили, порівнюючи отримані показники з відповідними контролями. Результати наведено на рис. З та в табл. 1. Під впливом ПВ-1 показник рівня експресії білка Bcl-2 змінювався на ±6% у неінфікованих клітинах у всіх часових точках. Натомість в інфікованих вірусом клітинах при дії ПВ-1 рівень експресії Bcl-2 протягом 24 год не змінювався, а на 48-й годині відмічено зменшення пулу Bcl-2 на 14%. Сполука ПВ-2 призводила до зменшення на 12% рівня білка Bcl-2 в клітинах, неінфікованих та інфікованих вірусом, вже через 3 год. На більш пізніх етапах пригнічення рівня експресії Bcl-2 під дією ПВ-2 не перевищувало 8%. Вплив сполуки ПВ-10 в інфікованих клітинах проявився у пригніченні на 15% рівня експресії білка Bcl-2 на 3-тю та 24-ту годину експозиції і на 23% — через 48 год, тоді як в неінфікованих клітинах під дією ПВ-10 даний показник варіював у межах ±5%.

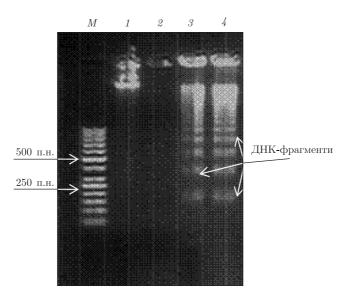


Рис. 2. Вплив 4-(N-бензил)амінокарбоніл-1-метилпіридиній йодиду (ПВ-1) на фрагментацію ДНК в інфікованих та неінфікованих ВЕБ культурах лімфобластоїдних клітин Raji через 24 год. Електрофореграма ДНК в 1,5% агарозному гелі з "апоптотичною драбиною". М — маркер; 1 — контроль клітин; 2 — клітини, інфіковані ВЕБ; 3 — клітини, оброблені ПВ-1 (50 мкг/мл); 4 — клітини, інфіковані ВЕБ і оброблені ПВ-1 (50 мкг/мл)

Попередні дослідження цитотоксичності та антиВЕБ активності досліджуваних сполук показали, що вони мають виражену антивірусну активність. Індекс селективності становив 8400 для ПВ-1, 400 та 440 для ПВ-2 та ПВ-10 відповідно [5].

У культурі клітини Raji експресуються латентні білки BEB, зокрема білок LMP-1, який підсилює активність антиапоптотичного білка Bcl-2, що інгібує апоптоз [2]. Антиапоптотичні білки Bcl-2 та Bcl-хL знаходяться на зовнішній мітохондріальній мембрані у вигляді димерів, контролюючи проникність мітохондрій, пригнічують вивільнення цитохрому с. Проапоптотичні білки Bad, Bid, Bax та Bim можуть знаходитися в цитозолі та переміщуватися до мітохондрій і формувати проапоптотичний комплекс з Bcl-2 та Bcl-хL, що, у свою чергу, стимулює розвиток апоптозу по мітохондріальному шляху. Апоптоз асоціюється з активацією декількох нуклеаз, які розрізають ядерну ДНК спочатку на великі і потім послідовно на дуже маленькі фрагменти. Одним з наслідків ДНК фрагментації є незворотна деградація ДНК [1, 2].

Tаблиця 1. Рівень експресії білка Bcl-2 в неінфікованих (BEБ-) та інфікованих вірусом Епштейна—Барр (BEБ+) клітинах Raji під дією 4-(N-бензил)амінокарбоніл-1-метилпіридиній йодиду (ПВ-1) та його похідних ПВ-2 і ПВ-10 у концентрації 50 мкг/мл

Зразок	3 год		24 год		48 год		
	BEB-	BEB+	BEB-	BEB+	BEB-	BES+	
Контроль	80	80,3	72,2	78,2	77,1	84,5	
Інгібування (–) і стимулювання (+) рівня ВсІ-2, %							
ПВ-1	0	-3,5	-3	-5,5	+6,3	-14,3	
$\Pi B-2$	-12	-12	-4	-8,5	-5,5	-8	
ПВ-10	-2	-15	+3,3	-14,5	-5	-23	

 Π р и м і т к а . Наведені середні значення достовірні при $p\leqslant 0.05$. Стандартна похибка в усіх випадках $\leqslant 1.5\%$.

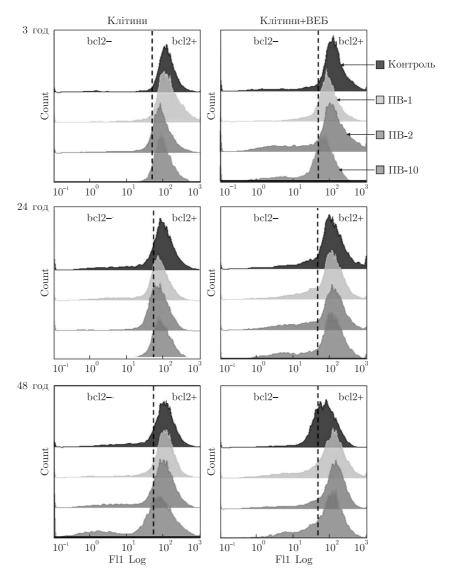


Рис. 3. Вплив досліджуваних речовин у концентрації 50 мкг/мл на рівень експресії білка Всl-2 (проточна цитометрія)

У результаті проведених досліджень показано, що при вірусній інфекції до 24-ї години апоптотичний процес загибелі клітин під дією ПВ-1 відбувається не мітохондріальним шляхом, про що свідчать виявлені низькомолекулярні ДНК-фрагменти і незмінний рівень Всl-2, тоді як на більш пізніх етапах (48 год) має місце індукція апоптозу із залученням мітохондріального механізму апоптозу. Дослідження впливу ПВ-2 на процеси синтезу Всl-2 і стимуляцію апоптозу виявило, що ця сполука не викликає порушень ДНК при короткотривалій експозиції, проте спичиняє розчеплення ДНК на низькомолекулярні фрагменти через 24 та 48 год, що супроводжується розвитком апоптозу, але без зміни рівня експресії білка Всl-2, тобто синтез даного білка відновлюється. Таким чином, можна припустити, що речовина ПВ-2 має апоптозстимулюючий вплив у культурі клітин, але в цьому процесі білок Всl-2 не бере участі, тобто не відбувається залучення мітохондріального шляху. Встановлено, що ПВ-10 в інфікованих ВЕБ клітинах, на відміну від неінфікованих, че-

рез 24 та 48 год експозиції індукує формування високомолекулярних ДНК-фрагментів та знижує рівень Всl-2 в інфікованих клітинах і не впливає на рівень даного антиапоптотичного білка в клітинах, не інфікованих ВЕБ. Отримані дані свідчать про те, що ПВ-10 може індукувати апоптоз по мітохондріальному шляху при вірусній інфекції. Можливо, що це пов'язано з тим, що Zta-транскрипт надраннього гена BZLF1 при літичній вірусній інфекції здатний зменшувати експресію антиапоптотичних білків Всl-2 і Всl-хL та індукувати апоптоз [2].

Комбінована терапія ВЕБ-інфекції, направлена на пригнічення репродукції вірусу та інгібування функціонування чи порушення взаємодії між антиапоптотичними білками родини Bcl-2, може забезпечити подвійний ефект при лікуванні BEБ-асоційованих захворювань. Проведені дослідження апоптозстимулюючого впливу похідних ізонікотинової кислоти свідчать про здатність досліджуваних речовин індукувати апоптоз у культурі клітин Raji як по мітохондріальному шляху із залученням білка Bcl-2, так і шляхом, що оминає залучення білка Bcl-2. Показано, що йодвмісна сполука ПВ-1 інгібує експресію білка Bcl-2 через 48 год в інфікованих BEБ клітинах, тобто при розвитку літичної інфекції. Досліджувана концентрація на дану часову точку пригнічує репродукцію вірусу на 100%, можливо, що сполука інгібує синтез вірусних гомологів білка Bcl-2, а в неінфікованих клітинах не виявляє впливу, через відсутність додаткового джерела посилення експресії Bcl-2. Сполука ПВ-2 індукує незначне зниження рівня експресії білка Bcl-2 на ранній точці, що пов'язано не з вірусом, а її впливом на клітинні процеси. Речовина ПВ-10 викликає пролонговане інгібування експресії білка Bcl-2 у вірусінфікованих клітинах, що свідчить про залучення механізмів індукції апоптозу, пов'язаних з репродукцією вірусу, можливо, з експресією надранніх генів, які індукують апоптоз при літичній інфекції, блокуванням синтезу вірусних гомологів Bcl-2, енхансерів експресії Bcl-2, таких як LMP-1 та EBNA-2A [1, 2]. Тобто, дані сполуки ефективні при розвитку гострої літичної інфекції і, можливо, будуть запобігати переходу інфекції в латентний стан, адже індукція апоптозу є необхідною навіть на пізніх етапах літичної інфекції і тому інгібування апоптозу може бути критичним при переході в латентну фазу інфекції.

- 1. Solary E., Dubrez L., Eymin B. The role of apoptosis in the pathogenesis and treatment of diseases // Eur. Respir. J. 1996. No 9. P. 1293–1305.
- 2. Fu Q., He Ch., Mao Zh.-R. Epstein–Barr virus interactions with the Bcl 2 protein family and apoptosis in human tumor cells // J. Zhejiang Univ. Sci. B. 2013. 14, No 1. P. 8–24.
- 3. *Бухтіарова Т. О., Даниленко В. П., Хоменко В. С.* Сучасний нестероїдний протизапальний препарат та індуктор інтерферону амізон: перспективи застосування // Укр. мед. часопис. 2003. **33**, № 1. С. 72–74.
- 4. *Фролов А. Ф.*, *Фролов В. М.*, *Лоскутова И. В.* Амизон в химиотерапии больных с эпидемическим паротитом // Укр. хіміотерапевт. журн. 2000. № 2. С. 19–21.
- 5. *Загородня С. Д.*, *Нестерова Н. В.*, *Даниленко В. П. та ін.* Дія похідних ізонікотинової кислоти на репродукцію вірусу Епштейна–Барр // Мікробіол. журн. 2011. **73**, № 2. С. 65–72.
- Ashton M., Hanson P. J. Disparate effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on apoptosis in guineapig gastric mucous cells: inhibition of basal apoptosis by diclofenac // Br. J. Pharmacol. – 2002. – 135, No 2. – P. 407–416.
- 7. Уолла Э., Крофорд Д. Культивирование клеток В95–8 // Лимфоциты. Методы. Москва: Мир, 1990. С. 230–249.
- 8. Загородняя С. Д., Нестерова Н. В., Головань А. В. и др. АнтиВЭБ активность 6-азацитидина и его производных // Мікробіол. журн. 2011. **73**, № 6. С. 41–49.
- 9. Herrmann M., Lorenz H.-M., Voll R. et al. A rapid and simple method for the isolation of apoptotic DNA fragments // Nucl. Acids Res. 1994. 22, No 24. P. 5506–5507.

10. Чекотовский Е.В. Графічний метод у статистиці на основі програми Excel. – Київ: Знання, 2000. – 518 с

Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, Київ

Надійшло до редакції 11.06.2013

А. В. Головань, С. Д. Загородняя, Н. В. Нестерова

Изучение апоптозстимулирующего влияния производных изоникотиновой кислоты на моделях латентной и острой ВЭБ инфекций

Современной стратегией терапии вирусных заболеваний, особенно вирусиндуцированных опухолевых новообразований, является поиск индукторов апоптоза, которые бы действовали на один или несколько этапов апоптотического процесса. Исследована способность производных изоникотиновой кислоты стимулировать апоптоз в лимфобластоидних клетках Raji на фоне инфекции вирусом Эпштейна—Барр. Показано, что йодсодержащее соединение IIB-1 ингибирует экспрессию белка Bcl-2 через 48 ч в инфицированных вирусом клетках, т. е. при развитии литической инфекции. Вещество IIB-2 индуцирует незначительное снижение уровня экспрессии белка Bcl-2 на ранней точке, однако такое снижение не связано с вирусной инфекцией, а объясняется влиянием вещества непосредственно на процессы клеточного апоптоза. Смесь соединений IIB-1 и IIB-2 (вещество IIB-10) вызывает пролонгированное ингибирование экспрессии белка Bcl-2 в вирусинфицированных клетках, что свидетельствует о вовлечении механизмов индукции апоптоза, связанных с репродукцией вируса. Таким образом, данные соединения являются эффективными при развитии острой литической инфекции и могут предупреждать переход инфекции в латентное состояние за счет индукции процессов апоптоза.

A. V. Golovan, S. D. Zagorodnya, N. V. Nesterova

Study of apoptosis-stimulating effect of isonicotinic acid derivatives in models of acute and latent EBV infections

The search for inducers of apoptosis, which would affect one or several stages of the apoptotic process, is the modern strategy of the therapy of viral diseases and especially of virus-induced tumor growth. The ability of isonicotinic acid derivatives to stimulate apoptosis in Raji lymphoblastoid cells infected with Epstein-Barr virus (EBV) is studied. It is shown that iodine-containing compound PV-1 inhibited expression of Bcl-2 protein after 48 hours in EBV infected cells, i. e., under condition of lytic infection. Compound PV-2 induced a slight decrease in expression of Bcl-2 protein at early point, but this decrease is caused by the direct action of the compound on the processes of cell apoptosis, rather than by viral infection. A mixture of compounds PV-1 and PV-2 (compound PV-10) caused a prolonged inhibition of Bcl-2 protein expression in infected cells, suggesting the involvement of mechanisms of apoptosis associated with virus reproduction. Thus, these compounds were effective under an acute lytic infection development and could prevent the switch to latent infection by inducing apoptosis processes.





БІОХІМІЯ

УДК 544.34;544.45;544.47;577.15;577.34

- В. К. Кольтовер, Р. Д. Лабынцева, А. А. Люлько,
- В. К. Карандашев, член-корреспондент НАН Украины С. А. Костерин

Магнитный изотоп магния — $^{25}{ m Mg}$ ускоряет реакцию гидролиза ${ m AT\Phi}$ миозином

Из трех стабильных изотопов магния — $^{24}{\rm Mg}$, $^{25}{\rm Mg}$ и $^{26}{\rm Mg}$ (природное соотношение приблизительно 79, 10 и 11% соответственно), только $^{25}{\rm Mg}$ является магнитным изотопом (имеет ядерный спин I=5/2), в то время как $^{24}{\rm Mg}$ и $^{26}{\rm Mg}$ — немагнитные изотопы (ядерный спин I=0). Показано, что магнитный изотоп $^{25}{\rm Mg}$ в сравнении с немагнитными изотопами $^{24}{\rm Mg}$ и $^{26}{\rm Mg}$ существенно активирует (в 2–2,5 раза) реакцию ферментативного гидролиза $AT\Phi$ миозином, полученным из гладкой мышцы матки. Каталитический эффект ядерного спина $^{25}{\rm Mg}$ наблюдается при обычной физиологической концентрации ${\rm MgCl}_2$ — 5мМ. Таким образом, впервые получен документированный магнитный изотопный эффект в ферментативном катализе гидролиза $AT\Phi$ миозином.

Атомы многих химических элементов, из которых построены биологические молекулы и клеточные структуры, имеют магнитные и немагнитные стабильные изотопы. В отличие от немагнитного изотопа, атомное ядро магнитного изотопа имеет ядерный спин, создающий магнитное поле. Например, из трех стабильных изотопов магния — 24 Mg, 25 Mg и 26 Mg, природное соотношение которых составляет приблизительно 79, 10 и 11%, 25 Mg является магнитным изотопом (ядерный спин I=5/2), тогда как 24 Mg и 26 Mg — немагнитные изотопы (ядерный спин I=0) [1]. Недавно было обнаружено, что магнитный и немагнитные изотопы Mg различаются по своему воздействию на живые клетки [2–5]. Так, оказалось, что клетки дрожжей Saccharomyces cerevisiae, обогащенные магнитным изотопом 25 Mg, после облучения коротковолновым УФ светом восстанавливаются существенно эффективнее, чем клетки, обогащенные немагнитным изотопом 24 Mg [2, 3]. В экспериментах с другой общепринятой клеточной моделью — бактериями Escherichia coli, было установлено, что клетки, пересаженные в новую среду роста, существенно быстрее адаптируются к этой среде, если она содержит магнитный изотоп 25 Mg, по сравнению с адаптацией к среде, содержащей немагнитные изотопы 24 Mg или 26 Mg [4, 5]. Очевидно, что для ответа на вопрос, каким

[©] В.К. Кольтовер, Р.Д. Лабынцева, А.А. Люлько, В.К. Карандашев, С.А. Костерин, 2014

образом магнитное поле атомного ядра влияет на жизнеспособность клетки, необходимы, в частности, эксперименты с изолированными ферментами.

Общеизвестно, что катион $Mg (Mg^{2+})$ — обязательный кофактор ферментов синтеза и гидролиза $AT\Phi$, он также выполняет регуляторные функции в случае других клеточных процессов [6]. Один из важнейших и наиболее изученных "молекулярных моторов" биоэнергетики — мышечный белок миозин. Этот фермент, осуществляя гидролиз концевой фосфатной связи в молекуле $AT\Phi$, использует освобождаемую энергию для осуществления мышечного сокращения, причем $AT\Phi$ азная активность миозина облигатно зависит от наличия ионов Mg [7], необходимых для связывания $AT\Phi$ в активном центре фермента, а также играющих существенную роль в катализе гидролиза $AT\Phi$.

Мы изучили влияние катионов магнитного изотопа (25 Mg) и немагнитных изотопов (24 Mg, 26 Mg) магния на Mg $^{2+}$ -зависимую АТФ-гидролазную активность каталитического фрагмента (субфрагмента-1) миозина, изолированного из миометрия, и впервые обнаружили магнитно-изотопный эффект в катализируемой им реакции гидролиза АТФ.

Биохимические исследования проводили в Институте биохимии им. А.В. Палладина НАН Украины. Препарат субфрагмента-1 миозина получали из клеток гладкой мышцы матки свиньи по методике A. G. Weeds, R. S. Teylor [8] с модификациями, описанными в работе [9]. Субфрагмент-1 идентифицировали по молекулярной массе (около 100 тыс. кДа) [10], величине среднего гидродинамического диаметра (22 нм) (метод фотон-корреляционной спектроскопии с применением лазерного корреляционного спектрометра "Malvern Instruments "ZetaSizer-3" (Великобритания), оснащенного He-Ne лазером ЛГН-111 (мощность 25 мВт, $\lambda = 633$ нм) [11], удельная АТФ-гидролазная активность составляла 50– 70 мкмоль P_i за 1 мин на 1 мг белка. АТФазную активность определяли при 37 °C в среде инкубации (объем 1 мл), содержащей (мМ): 20 трис-буфер (рН 7,2), 100 KCl, 0,01 CaCl₂, 5 MgCl₂, 4 ATФ; концентрация субфрагмента-1 миозина в среде инкубации составляла $20 \, \text{мкг/мл}$, время инкубации — $1 \, \text{мин}$. Контролем на неферментативный гидролиз $AT\Phi$ служили пробы, содержавшие все компоненты среды инкубации, за исключением препарата ферментативного белка. Количество неорганического фосфата P_i, отщепленного от нуклеозидтрифосфата в ходе реакции гидролиза АТФ, определяли методом Fiscke & Subbarow в модификации P.S. Chen [12]. Статистический анализ результатов проводили стандартными методами с помощью программного обеспечения "MS Office" и "Statistica 4.5".

В экспериментах использовали оксиды магния 24 MgO, 25 MgO и 26 MgO с изотопным обогащением 99,8, 98,8 и 97,7 атом. % соответственно производства комбината "Электрохимприбор", Россия. Из этих оксидов по стандартной методике были приготовлены растворы хлоридов магния 24 MgCl₂, 25 MgCl₂ и 26 MgCl₂ в концентрации 100 мМ каждый. Элементный и изотопный состав растворов хлоридов магния и среды для определения АТФазной активности определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием квадрупольного масс-спектрометра X-7 ("Thermo Scienctific", США).

Результаты экспериментов по влиянию различных изотопов магния — магнитного изотопа $^{25}{\rm Mg}$ и немагнитных изотопов $^{24}{\rm Mg}$ и $^{26}{\rm Mg}$ — на АТФазную активность субфрагмента-1 миозина миометрия представлены на рис. 1. Субфрагмент-1 миозина считается достаточной функциональной единицей миозина, поскольку в изолированном виде сохраняет все его нативные свойства, а именно — АТФазную активность и способность взаимодействовать с актином [7–10].

Были выполнены три серии независимых экспериментов с тремя препаратами фермента, выделенными в разное время из трех разных животных (общее количество экспери-

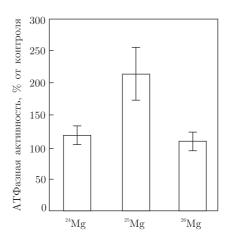


Рис. 1. АТФазная активность субфрагмента-1 миозина в присутствии различных изотопов магния (5 мМ $^{24}{\rm MgCl_2}$, 5 мМ $^{25}{\rm MgCl_2}$ или 5 мМ $^{26}{\rm MgCl_2}$) ($M\pm m,~n=10$). За 100% принимали значение ферментативной активности в присутствии 5 мМ MgCl₂ природного изотопного состава, производства "Мегск" (контроль). Отличия средних значений активности в опытах с $^{25}{\rm Mg}$ (магнитный изотоп) по сравнению с полученными данными в опытах с $^{24}{\rm Mg}$ и $^{26}{\rm Mg}$ (немагнитные изотопы) и контролем статистически достоверны, P<0.01

ментов n=10). Несмотря на вариабельность средних значений АТФазной активности от одной экспериментальной серии к другой, во всех сериях наблюдались одни и те же изотопные эффекты. А именно, в каждой из независимых экспериментальных серий опытов активность фермента в присутствии магнитного изотопа 25 Мg оказалась в 2-2,5 раза выше, чем активность того же фермента в присутствии немагнитных изотопов 24 Мg и 26 Мg или обычной природной смеси изотопов магния. При этом не обнаружено существенных различий в АТФ-гидролазной активности в случае использования немагнитных изотопов 24 Мg и 26 Мg. Важно также подчеркнуть, что эффект наблюдается при стандартных, физиологических концентрациях хлоридов магния (5 мМ).

Можно было бы предположить, что причиной различий в АТФазной активности субфрагмента-1 миозина в присутствии магнитного изотопа $^{25}{
m Mg}$ и немагнитных изотопов $^{24}{
m Mg}$ и $^{26}{
m Mg}$ является различие в содержании примесей каких-либо посторонних элементов, поступающих с хлоридами разных изотопов магния в реакционную среду. Однако такого рода артефакты, вызванные примесями, мало вероятны. Согласно данным масс-спектрометрии, содержание примесей в базовых растворах хлорида магния не превышало одного микромоля на литр, а содержание таких элементов, как литий, бериллий, ванадий, хром, марганец, кобальт, молибден, ртуть, редкоземельные элементы и ураниты, не превышало нескольких наномолей на литр или было даже ниже порога определения (табл. 1). Из табл. 1 можно видеть также, что $^{25}{
m MgCl_2}$ и $^{26}{
m MgCl_2}$ содержат, например, одинаковые количества примеси свинца, тогда как $^{24}{
m MgCl_2}$ содержит этой примеси в 5 раз меньше. Между тем по влиянию на активность фермента изотопы ²⁴Mg и ²⁶Mg не отличаются один от другого, тогда как эффект ²⁵Mg вдвое больше, чем у немагнитных изотопов. По тем же причинам можно игнорировать и другие примеси. Более того, следует принять во внимание, что исходные (базовые) растворы хлорида магния, концентрации 100 мМ каждый, разбавлялись в 20 раз для получения конечной концентрации хлорида магния — 5 мM, в среде инкубации для определения АТФазной активности. Соответственно, количество примесей, поступавших в эту среду с добавками изотопов магния, было существенно меньше, чем количество тех же примесей, поступавших в эту же среду из других реактивов. Так, например, согласно

Tаблица~1.~Элементный состав примесей в среде для определения $AT\Phi$ азной активности (данные масс-спектрометрии с использованием квадрупольного масс-спектрометра X-7 ("Thermo Scientific", США)

	Порог	Исходный раствор	Добавка из раствора			
Элемент	определения	(до введения хлорида	24 MgCl ₂ ,	25 MgCl ₂ ,	26 MgCl ₂ ,	
	(ПО), мкг/л	магния), мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л	
1	2	3	4	5	6	
Li	0,009	0,67	0,0274	0,0258	0,0487	
$_{\mathrm{Be}}$	0,002	<ПО	<ПО	0,0127	0,0088	
В	1	12	4,5	7,0	5,3	
Na	18	173000	9	$25,\!4$	49,2	
Al	1	74	3,1	2,4	18,0	
Si	46	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	<ПО	
Р	36	275000	<ΠΟ	<ПО	<ПО	
\mathbf{S}	56	<ΠΟ	<ПО	<ПО	<ПО	
K	19	6166000	<ПО	<ПО	12,8	
Ca	14	12600	27,5	300	162	
Sc	0,1	<ΠΟ	<ΠO	<ПО	<ΠΟ	
Ti	1	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	
V	0,1	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	
Cr	1	64	<ΠΟ	<ПО	<ΠΟ	
Mn	0,1	15	4,4	3,6	39	
Fe	15	260	<ΠO	-3,0 <ΠO	10,2	
Со	0,1	<ΠO	<ΠΟ	<ПО	0,28	
Ni	0,6	23	<ПО	0,36	<ΠO	
Cu	0,0	8	3,1	1,0	12,1	
Zn	$0,2 \\ 0,4$	130	$\frac{3,1}{4,2}$	1,8	3,0	
Ga	$0,4 \\ 0,1$	<ΠO	<ΠO	-1,6 <ΠO	-3,0 <ΠO	
Ge	$0,1 \\ 0,1$	<ΠO <ΠO	<ΠO	<ΠO	<ΠO	
As	$0,1 \\ 0,1$	<ΠO <ΠO	<ΠO	<ΠO	<ΠO	
Se	$0,1 \\ 0,5$	<ΠO <ΠO	<ΠO	<ΠO	<ΠO	
Br	14	3500	<ΠO	<ΠO	<ΠO	
Rb	0,013	123	0,0203	0,0170	0,0204	
Sr	0,013	30	0,0203 $0,32$	1,6	0,0204	
Y	0,006	<ΠO	0,32 <ΠO	-1,0 <ΠO		
					0,0079	
$_{ m Nb}$	0,014	<ΠO <ΠO	0,0319	0,0484	0,856	
	0,008		<ΠO	<ΠO	<ΠO	
Мо	0,016	50,0	0,0532	0,0456	0,0284	
Ru	0,011	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	
Rh	0,008	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	
Pd	0,012	<ΠΟ	<ΠO	<ΠO	<ΠO	
Ag	0,004	<ΠO	0,0059	0,0073	0,0043	
Cd	0,007	0,45	0,0433	1,03	0,414	
In	0,002	<ΠO	<ΠΟ	<ΠO	<ΠO	
Sn	0,017	0,44	0,0569	0,0532	0,0587	
Sb	0,007	0,48	0,0600	0,0467	0,0258	
Te	0,008	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	<ΠΟ	
$_{ m Cs}$	0,001	0,033	<ΠΟ	<ΠO	<ΠO	
Ba	0,05	11	0,0009	0,0017	0,0145	
La	0,004	<ΠΟ	0,0050	<ΠΟ	0,436	
Се	0,003	<ΠΟ	0,0044	<ΠΟ	0,0530	
Pr	0,0005	<ΠΟ	0,0005	<ΠΟ	0,0037	
$\operatorname{Nd}_{\widetilde{\alpha}}$	0,002	<ΠΟ	0,002	0,002	0,030	
Sm	0,002	<ΠΟ	0,002	<ΠΟ	0,0150	
Eu	0,0004	<ΠΟ	$<\Pi O$	0,00085	$0,\!189$	

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6
Gd	0,0007	<ΠΟ	0,0025	0,0061	0,0154
Tb	0,0001	$<\Pi O$	0,00028	0,0020	0,00040
Dy	0,0007	$<\Pi O$	0,0012	0,0041	0,0092
Но	0,0001	$<\Pi O$	$<\Pi O$	0,0041	0,00019
Er	0,0003	$<\Pi O$	0,00092	0,0052	0,0151
Tm	0,0004	$<\Pi O$	$<\Pi O$	0,0067	$<\Pi O$
Yb	0,0004	$<\Pi O$	0,00064	0,0056	0,0048
Lu	0,0002	$<\Pi O$	0,0074	0,0082	0,354
$_{ m Hf}$	0,003	$<\Pi O$	0,0033	0,0128	$<\Pi O$
${ m Ta}$	0,008	$<\Pi O$	$<\Pi O$	$<\Pi O$	<ΠΟ
W	0,006	$0,\!29$	0,0083	0,0170	<ΠΟ
Re	0,001	$<\Pi O$	$<\Pi O$	0,0056	$<\Pi O$
Os	0,001	$<\Pi O$	$<\Pi O$	$<\Pi O$	<ΠΟ
Ir	0,001	$<\Pi O$	0,0017	0,0018	0,0134
Pt	0,001	$<\Pi O$	0,334	0,0575	0,741
Au	0,006	$<\Pi O$	0,0332	0,0289	0,0254
$_{ m Hg}$	0,02	$<\Pi O$	$<\Pi O$	$<\Pi O$	$<\Pi O$
Tl	0,001	$<\Pi O$	0,118	0,0245	0,0560
Pb	0,03	43	0,2	1,2	1,0
Bi	0,002	$<\Pi O$	$<\Pi O$	0,0080	0,0019
Th	0,004	$<\Pi O$	$<\Pi O$	$<\Pi O$	<ПО
U	0,001	<ПО	<ПО	0,0052	0,0011

данным табл. 1, "добавки" кальция, цинка и свинца из базовых растворов хлорида магния не превышали 2–3% количества этих элементов, уже содержавшихся в реакционной среде.

Интересно отметить, что в экспериментах, проведенных с другими ${\rm Mg}^{2+}$ -зависимыми АТФ-гидролазами и выполненных на фракции плазматических мембран клеток миометрия (транспортные ${\rm Na}^+$, ${\rm K}^+$ -АТФаза, ${\rm Ca}^{2+}$, ${\rm Mg}^{2+}$ -АТФаза, "базальная" ${\rm Mg}^{2+}$ -АТФаза), мы не выявили ускорения реакции гидролиза АТФ магнитным изотопом $^{25}{\rm Mg}$.

Таким образом, обнаруженная значительная, в 2–2,5 раза, стимуляция $AT\Phi$ -гидролазной активности миозина при замене немагнитного изотопа магния на магнитный изотоп и отсутствие различий в действии немагнитных изотопов (24 Mg и 26 Mg) однозначно свидетельствуют о том, что нами выявлен эффект магнитного момента ядра — магнитный изотопный эффект, а не классический изотопный эффект массы атомного ядра. Это значит, что реакция Mg^{2+} -зависимого гидролиза $AT\Phi$, катализируемая субфрагментом-1 миозина, лимитируется такой кинетической стадией, эффективность которой существенно выше в случае, когда атомное ядро магния (25 Mg) имеет ядерный магнитный момент (спин), чем в случаях, когда атомное ядро (24 Mg или 26 Mg) не имеет магнитного момента.

В химии магнитно-изотопный эффект известен для многих элементов, имеющих магнитные и немагнитные изотопы. Например, магнитно-изотопный эффект отчетливо проявляется в реакциях рекомбинации свободных радикалов. Этот эффект является прямым следствием закона сохранения электронного углового момента (спина): суммарный спин продуктов химической реакции должен быть равен суммарному спину исходных реагентов [13]. В свободных радикалах спиновый момент ядра и спиновый момент электрона связаны магнитным сверхтонким (фермиевским) взаимодействием, достаточно сильным для того, чтобы изменить электронный спин реагентов и тем самым существенно повлиять на

скорость реакции. Соответственно, различаются скорости реакций радикалов, содержащих магнитные и немагнитные ядра (см., например, [13, 14]).

На первый взгляд, возникновение свободнорадикальной пары в качестве промежуточного продукта ("интермедиата") в реакции гидролиза АТФ представляется маловероятным. Действительно, экзотермическая реакция гидролиза АТФ с образованием АДФ и неорганического фосфата в водном растворе идет по обычному кислотно-основному механизму. Иная ситуация, однако, возникает при ферментативном гидролизе АТФ. Фермент, будь то миозин, транспортная АТФаза, ДНК полимераза или иной "молекулярный мотор", гидролизует не АТФ, но комплекс АТФ с ионом $\mathrm{Mg^{2+}}$ [7]. В активном центре миозина катион Mg координируется с боковыми цепями аминокислотных остатков Thr-186 и Ser-237 миозина, β - и γ -фосфатными группами молекулы АТФ (с образованием β , γ -бидентатного комплекса) и с активными молекулами воды, одна из которых осуществляет нуклеофильную атаку на γ -фосфат АТФ. $\mathrm{Mg^{2+}}$ вступает во взаимодействие с отрицательно заряженными фосфатными группами АТФ, поляризует их и, таким образом, облегчает нуклеофильную атаку на терминальный γ -фосфат [7–11]. Кроме того, в активном центре миозина имеются сульфгидрильные группы, при титровании которых гидролитическая активность фермента ингибируется [7].

Известно также, что при ферментативном гидролизе АТФ возникают электронно-конформационные взаимодействия и неравновесная возбужденная конформация макромолекулы [15]. Так как энергия, выделяющаяся при гидролизе молекулы АТФ, невелика $(\approx 0.54 \text{ B})$, то эта возбужденная конформация характеризуется, по-видимому, низко лежащим триплетным состоянием. Можно предположить, что при электронно-конформационном возбуждении макромолекулы в активном центре фермента происходит перенос электронной спиновой плотности от электронно-донорной гидроксильной группы триптофана или серина либо сульфгидрильной группы миозина на комплекс ${\rm Mg}^{2+}{\rm -AT}\Phi$. Принимая во внимание известные факты, что титрование, например, сульфгидрильных групп приводит к ингибированию фермента [7], надо полагать, что возникновение ион-радикальной пары ведет к снижению гидролитической активности. Между тем спонтанная релаксация триплетного состояния (суммарный электронный спин S=1) в основное синглетное стояние (S=0) запрещена законом сохранения спина. Магнитное поле ядерного спина ²⁵Mg, воздействуя на электронный спин ион-радикальной пары, снимает спиновый запрет и, таким образом, ускоряет переход комплекса из триплетного состояния в основное синглетное. Благодаря этому освобождается "занятая" гидроксильная или сульфгидрильная группа и, соответственно, ускоряется реакция гидролиза АТФ. По сути дела, ядерный спин ускоряет подготовку фермента к приему и гидролизу следующей молекулы АТФ.

Таким образом, нами обнаружен магнитно-изотопный эффект ${\rm Mg}^{2+}$ (ядерный спиновый катализ) в реакции гидролиза ${\rm AT\Phi}$, катализируемой миозином. Выяснение детальных механизмов ядерного спинового катализа в ферментативном гидролизе ${\rm AT\Phi}-$ задача дальнейших исследований.

Encyclopedia of nuclear magnetic resonance / Eds. D. M. Grant, R. K. Harris. - Chichester: Wiley, 1996. - Vol. 8. - P. 6490.

^{2.} Γ родзинский Д. М., Евстюхина Т. А., Кольтовер В. К. и др. Влияние магнитного изотопа магния-25 на пострадиационное восстановление клеток $Saccharomyces\ cerevisiae\ //\ Доп.\ НАН України. — 2011. — № 12. — С. 153—157.$

- 3. Koltover V. K., Korolev V. G., Kutlakhmedov Y. A. Antioxidant prophylaxis of radiation stress // Ionizing Radiation: Applications, Sources and Biological Effects / Eds. E. Belotserkovsky, Z. Ostaltsov. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2012. P. 117–128.
- 4. Кольтовер В. К., Шевченко У. Г., Авдеева Л. В. и др. Магнитно-изотопный эффект магния в живой клетке // Докл. АН. -2012. -442, № 2. С. 272–274.
- 5. *Кольтовер В. К.* Ядерный спиновый катализ в нанореакторах живых клеток // Биофизика. -2013. **58**, № 2. C. 257-263.
- 6. Romani A. M. P. Cellular magnesium homeostasis // Arch. Biochem. Biophys. 2011. **512**, No 1. P. 1–23.
- 7. Страйер Л. Биохимия: В 3-х т. Т. 3. Москва: Мир, 1985. 400 с.
- 8. Weeds A. G., Taylor R. S. Separation of subfragment-1 isoenzymes from rabbit skeletal muscle myosin // Nature. 1975. 257, No 1. P. 54–56.
- 9. Лабинцева Р. Д., Бевза А. А., Бевза О. В., Черенок С. О., Кальченко В. І., Костерін С. О. Структурно-функціональні основи міжмолекулярної взаємодії калікс[4]арену С-97 із субфрагментом-1 міозину міометрія // Укр. біохім. журн. − 2012. − 84, № 1. − С. 34–44.
- 10. Iwane A. H., Kitamura K., Tokunaga M. et al. Myosin subfragment 1 fully equipped with factors essential for motor function // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1997. 230, No 1. P. 46–80.
- 11. Burgess S. A., Yu S., Walker M. L. et al. Structures of smooth muscle myosin and heavy meromyosin in the folded, shutdown state // J. Mol. Biol. 2007. 372, No 5. P. 1165–1178.
- 12. Chen P. S., Toribara Jr. T. Y., Warner H. Microdetermination of phosphorus // Analyt. Chem. 1956. 28, No 11. P. 1756–1758.
- 13. Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // Успехи физ. наук. − 1988. − 155, № 1. − С. 3–45.
- 14. $Koltover\ V.\ K.$ Stable magnetic isotopes as a new trend in biomedicine // Biomedicine, Rijeka: InTech-Europe. 2012. C. 105–122. Available from: http://www.intechopen.com/books/biomedicine.
- 15. Волькенштейн М. В. Общая биофизика. Москва: Наука, 1978. 592 с.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия Институт биохимии им. А.В. Палладина НАН Украины, Киев Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

Поступило в редакцию 18.07.2013

В. К. Кольтовер, Р. Д. Лабинцева, А. О. Люлько, В. К. Карандашев, член-кореспондент НАН України С. О. Костерін

Магнітний ізотоп магнію — $^{25}{ m Mg}$ прискорює реакцію гідролізу ${ m AT}\Phi$ міозином

3 трьох стабільних ізотопів магнію — $^{24}{\rm Mg}$, $^{25}{\rm Mg}$ та $^{26}{\rm Mg}$ (природне співвідношення приблизно 79, 10 та 11% відповідно), тільки $^{25}{\rm Mg}$ е магнітним ізотопом (має ядерний спін I=5/2), тоді як $^{24}{\rm Mg}$ і $^{26}{\rm Mg}$ — немагнітні ізотопи (ядерний спін I=0). Показано, що магнітний ізотоп $^{25}{\rm Mg}$ порівняно з немагнітними ізотопами $^{24}{\rm Mg}$ та $^{26}{\rm Mg}$ істотно активує (в 2–2,5 раза) реакцію ензиматичниого гідролізу $AT\Phi$ міозином, одержаним з гладенького м'яза матки. Каталітичний ефект ядерного спіна $^{25}{\rm Mg}$ спостерігається при звичайній фізіологічній концентрації ${\rm MgCl}_2$ — $5{\rm MM}$. Таким чином, вперше одержано документований магнітний ізотопний ефект у ферментативному каталізі гідролізу $AT\Phi$ міозином.

V. K. Koltover, R. D. Labyntseva, A. A. Lul'ko, V. K. Karandashev, Corresponding Member of the NAS of Ukraine S. A. Kosterin

Magnetic isotope of magnesium ²⁵Mg accelerates the reaction of ATP hydrolysis catalyzed by myosin

Among three stable magnesium isotopes 24 Mg, 25 Mg, and 26 Mg with natural abundance 79, 10, and 11%, only 25 Mg has the nuclear spin (I=5/2) and, therefore, the nuclear magnetic moment. Two other isotopes, 24 Mg and 26 Mg, are spinless (I=0) and, hence, have no magnetic moment. In this work, we have revealed that magnetic isotope 25 Mg, by comparison to nonmagnetic isotopes 24 Mg and 26 Mg, essentially stimulates, by 2–2.5 times, the enzyme ATP hydrolysis reaction catalyzed by myosin isolated from smooth muscles of uterus. The catalytic effect of the nuclear spin of 25 Mg has been observed at the usual physiological concentrations of MgCl₂, at 5 mM. Thus, we have, for the first time, documented the magnetic isotope effect in the enzyme hydrolysis of ATP by myosin.

О.І. Мартиненко, Т.К. Кириленко, А.В. Степанюгін, Д.П. Плоднік, член-кореспондент НАН України Д.М. Говорун

Як впливають екзогенні хімічні чинники на активність геному пшениці? Вивчення з використанням співвідношення РНК/ДНК

Досліджено відповідь рослин пшениці на дію хімічного чинника (метисазон) на рівні реакції геному із залученням співвідношення РНК/ДНК. Встановлено диференційний характер функціонування геному пшениці в процесі росту за даними співвідношення РНК/ДНК та показниками транскрипційної активності рибосомних генів. Виявлено існування різноспрямованих змін величин співвідношення РНК/ДНК та швидкості росту листків у всіх досліджуваних рослин, що підтверджується наявністю негативної кореляції між цими параметрами. Запропоновано величину співвідношення РНК/ДНК використовувати для кількісної оцінки ступеня впливу хімічних чинників на функціональну активність рослинного геному та швидкість росту.

3-поміж найбільш обговорюваних проблем сучасної фітобіології є питання, пов'язані з особливостями розвитку рослин та їхньою здатністю динамічно реагувати на впливи екзогенних чинників різної природи. Розуміння механізмів стрес-відповіді рослин важливо як для фундаментальної науки, так і для розробки практичних прийомів їхнього вирощування. Відомо, що відповідь рослин на дію екзофакторів формується на різних рівнях організації рослинного організму і грунтується на взаємодії молекулярних, біохімічних і фізіологічних процесів. Про ключову роль рослинного геному в адаптаційних процесах свідчить великий масив даних щодо ідентифікації генів, генних продуктів, їхніх функцій і взаємодії, отриманих новими високопродуктивними методами транскриптомного, протеомного та метабаломного аналізу, результати секвенування рослинних геномів, а також дослідження клітинних регуляторних механізмів [1]. Згідно із сучасними уявленнями [2] прояв властивостей біологічних систем, зокрема у відповідь на дію певних чинників, зумовлюється скоординованою взаємодією всіх внутрішньосистемних компонентів. Однією з важливих ланок такої системи зв'язків рослинного організму є взаємозв'язок функціонального стану геному та швидкості росту як генетично детермінованого показника інтегральної скоординованої стрес-відповіді. Останнім часом у дослідженнях реакції генетичного апарату рослин на дію різних чинників спостерігається тенденція до переходу від аналізу ролі обмеженого числа генів до моніторингу загальної динаміки біологічних циклів [3]. Функціональну активність геному як цілісної високоорганізованої структури досліджено для деяких видів рослин за допомогою ДНК-РНК-гібридизації та microarray-технологій [4, 5]. (Нині дані щодо особливості загального функціонування геному пшениці та у відповідь на дію хімічних чинників у літературі відсутні). Проте можливість застосування для цього співвідношення РНК/ДНК як одного із швидких надійних і загальнодоступних методів майже не розглядалася. У своїх дослідженнях як хімічний чинник ми застосували метисазон, відомий своєю антивірусною та антибактерійною дією [6]. Проте вплив цього препарату на розвиток рослин вивчено недостатньо.

[©] О.І. Мартиненко, Т.К. Кириленко, А.В. Степанюгін, Д.П. Плоднік, Д.М. Говорун, 2014

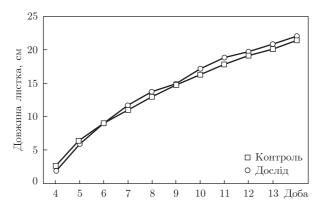


Рис. 1. Зміна середньої довжини листків контрольних і дослідних проростків пшениці у часі

У зв'язку з вищевказаним ми ставили за мету оцінити функціональну активність геному пшениці у часі (ранні фази онтогенезу) за співвідношенням РНК/ДНК та методом нозерн-гібридизації, встановити залежність між змінами показників РНК/ДНК-співвідношення і швидкості росту листків проростків пшениці та дослідити чутливість цих параметрів до дії хімічного чинника — метисазону.

Матеріали та методи досліджень. Дослідження проводили на проростках пшениці, вирощених у лабораторних умовах на твердому субстраті (пісок) при 23–25 °C та природному освітленні. Насіння перед посадкою зволожували та одноразово обробляли протягом 1 год препаратом метисазону (у фармації відомий під назвою ізатізон).

Щоденно, починаючи з 4-ї доби розвитку рослин, протягом 15 діб визначали швидкість росту за даними приросту листків пшениці згідно з [7], загальний вміст нуклеїнових кислот (НК) у тканинах листків та обчислювали величину співвідношення РНК/ДНК. Спектрофотометричну оцінку кількісного вмісту НК безпосередньо в листках проростків здійснювали за методом Спірина (1958) з деякими модифікаціями умов послідовного гідролізу одного і того самого рослинного зразка різними хімічними чинниками (0,5 N КОН, 67 °С, 1 год, а потім 0,5 N HClO₄, 90 °С, 20 хв [8]) з подальшим спектрофотометричним аналізом лужних (РНК) та кислотних (ДНК) фракцій стандартним способом. Для гібридизаційних експериментів виділення та очищення препаратів РНК з рослинних тканин проводили сумішшю хлороформу та спеціально розробленого нами буферу [8].

Для нозерн-дот-аналізу підготовку і нанесення на нейлонові фільтри Hybond-N ("Amersham", Велика Британія) аліквот сумарного препарату РНК пшениці проводили відповідно до рекомендацій [9]. Мічення ДНК дигоксигеніном-dUTP (DIG), нозерн-гібридизацію фільтрів з DIG-міченим ДНК-зондом (фрагмент гена рибосомної 18S РНК гороху в складі плазміди Bluescript), відмивання фільтрів та хемілюмінесцентну детекцію гібридизаційних продуктів здійснювали за протоколом фірми Boehringer Mannheim, Німеччина.

Результати та їх обговорення. Показано, що передпосівна обробка насіння метисазоном не спричиняє у проростках пшениці помітних морфофізіологічних змін (істотного інгібування ростових процесів, потемніння кореневої системи, появи некротичних ознак тощо) (рис. 1). Проте на рівні функціонування геному між контрольними і дослідними варіантами спостерігаються істотні відмінності.

Для опису динаміки змін загального функціонального стану геному пшениці як цілісної структури під час росту рослин було застосовано експериментальний підхід, що грунтується на використанні значень співвідношення РНК/ДНК. Для цього визначали щодобові рівні

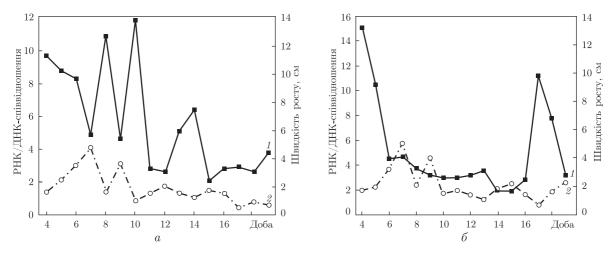


Рис. 2. Динаміка змін величин співвідношення РНК/ДНК та швидкості росту листків контрольних (a) та дослідних (b) проростків пшениці:

1 — РНК/ДНК-співвідношення; 2 — швидкість росту

вмісту РНК і ДНК у листках проростків. Розрахунок співвідношення тотальної РНК до тотальної ДНК дав змогу визначити кількість РНК на одиницю ДНК у середньостатистичній клітині листків пшениці. Оскільки кількість клітинної РНК може варіювати залежно від багатьох факторів, у тому числі і від транскрипційної активності геному, тоді як кількість ДНК на клітину є зазвичай величиною стабільною [10], співвідношення РНК/ДНК розглядається як один з основних інтегральних кінетичних індикаторів багатьох внутрішньоклітинних фундаментальних процесів, зокрема як можливий показник частини геному, що функціонує. На основі даних 15-добового моніторингу динаміки змін величини цього показника в листках пшениці побудовано відповідні графіки для контрольних та дослідних проростків пшениці (рис. 2). Встановлено, що за дії метисазону в клітинах листків пшениці порівняно з контрольними зразками майже на всіх досліджуваних проміжках часу спостерігалася різноспрямована зміна значень співвідношення РНК/ДНК: максимумам дослідних проростків (4-та, 17-та доба) відповідали мінімальні значення контрольних зразків та навпаки (8-ма, 10-та та 14-та доба). Показано, що під час росту проростків діапазон значень РНК/ДНК-індексу становив 12,3–2,1 (контроль) та 16,5–1,9 (дослід). Якщо вважати, що екстремуми спостерігаються тоді, коли максимально зростає транскрипційна активність генетичного апарату рослин, то виявлені нами варіювання максимальних значень співвідношення РНК/ДНК під час росту відображують диференційний характер перебігу цього процесу в клітинах листків пшениці, якому властива квазіперіодичність.

Отримані дані узгоджуються з інформацією щодо існування диференційної експресії рослинного геному, встановленої методами молекулярної гібридизації для рослин тютюну, гороху, буряку, соняшнику тощо [11]. Додатковою підставою вважати величину співвідношення РНК/ДНК індикатором загального функціонального стану геному та білоксинтезуючої системи клітин пшениці стали дані щодо подібності профілів онтогенетичних змін величини РНК/ДНК-індексу та транскрипційної активності рибосомних генів, які належать до тих, що найбільш функціонують у клітині. Для цього рослини відбирали в певні періоди росту (4–6-та доба; 9–12-та доба та 16–19-та доба) та досліджували вміст рРНК-транскриптів у клітинах їхніх листків. Результати нозерн-гібридизації наведено на рис. З. У дослідних зразках зростання синтезу рРНК спостерігали на 4-ту та 16–19-ту добу росту рослин

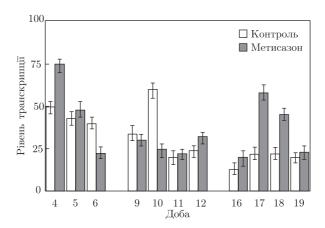


Рис. 3. Рівень транскрипційної активності рибосомних генів у листках контрольних та дослідних проростків пшениці під час росту

(максимум — на 4-ту та 17-ту добу), тоді як у контрольних подібні зміни транскрипційної активності рибосомних генів зафіксовано на 9–11-ту добу росту (максимум — на 10-ту добу). Зіставлення профілів онтогенетичних варіацій транскрипційної активності рибосомних генів і коливань значень РНК/ДНК-індексу в листках пшениці виявило повну відповідність отриманих результатів як для контрольних, так і для дослідних варіантів. Таким чином, було експериментально доведено існування узгодженості між результатами двох незалежних методів щодо оцінки функціонального стану геному пшениці.

Порівняння характеру онтогенетичних змін показників РНК/ДНК-співвідношення у дослідних і відповідних контрольних проростках пшениці виявило здатність метисазону індукувати зниження рівнів диференційної активності геному та змінювати його ритміку на протилежну порівняно з контролем майже на всіх досліджуваних проміжках часу. Згідно з отриманими результатами, превентивна обробка зерна пшениці цим хімічним чинником призводить до істотних пролонгованих змін, які виявляються на загальному рівні функціонування геному за допомогою РНК/ДНК-співвідношення. Ці дані вказують на існування в клітинах рослин пшениці метисазончутливих регуляторних механізмів, спрямованих, імовірно, на активацію адаптаційно-компенсаторних і захисних систем. Підсилює ці припущення встановлений нами за допомогою РНК/ДНК-індексу ектопічний характер диференційної активності геному пшениці під впливом метисазону. Такі зміни можуть опосередковано відображувати активацію певних наборів генів і, як наслідок, реорганізацію метаболічного статусу рослин, що може підвищувати їхню стійкість і життєздатність за різних умов [12, 13]. Крім того, показано, що ектопічна експресія навіть окремих компонентів, залучених у формування відповіді рослин на абіотичні та біотичні стреси, призводить до підвищення стрес-толерантності рослинних організмів [14].

Одночасно з визначенням значень співвідношення РНК/ДНК для контрольних та дослідних варіантів пшениці обчислювали величину щодобового приросту довжини листків відповідних проростків під час їхнього росту. Зіставлення показників активності геному, виміряного за співвідношенням РНК/ДНК, та відповідних значень швидкості росту листків пшениці виявило різноспрямовані зміни цих показників у всіх досліджуваних зразках пшениці. Це підтвердилося даними щодо наявності негативної лінійної кореляції між цими параметрами для контрольних та дослідних зразків. Лінійну регресію, яка описує зв'язок між параметрами "зміна значень РНК/ДНК-співвідношення" та "зміна швидкості росту", можна

описати рівнянням y=-0.61x-0.09 ($R^2=0.22,\ p<0.05$) (контроль) і y=-0.96x-0.07 ($R^2=0.47,\ p<0.05$) (дослід). Отримані дані свідчать про існування скоординованого зв'язку між цими параметрами в клітинах пшениці та його чутливості до дії метисазону, який виявляється за допомогою співвідношення РНК/ДНК.

Таким чином, результати дослідження показали, що пшениця чутлива до дії метисазону. Застосування співвідношення РНК/ДНК дало можливість у стислі терміни визначити відмінності в характері функціональної активності геному пшениці під впливом хімічного чинника. Ці дані корисні для розуміння принципів функціонування рослинних геномів та пошуку відповідних змін на структурному рівні. Пропонуємо співвідношення РНК/ДНК використовувати для кількісної оцінки ступеня впливу хімічного чинника на функціональну активність рослинного геному та швидкість росту рослин.

Автори висловлюють щиру вдячність А.І. Потопальському за наданий препарат Ізатізон.

- 1. Hirayama T., Shinozaki K. Research on plant abiotic stress responses in the post-genome era: past, present, and future // Plant J. -2010. -61. -P. 1041-52.
- 2. *Ideker T., Galitski T., Hood L.* A new approach to decoding life: systems biology // Annu. Rev. Genomics Hum. Genet. 2001. **2**. P. 343–372.
- 3. Long T. A., Brady S. M., Benfey P. N. Systems approaches to identifying gene regulatory networks in plants // Annu. Rev. Cell Dev. Biol. -2008. -24. -P. 81-103.
- 4. Rockman M. V., Kruglyak L. Genetics of global gene expression // Nature Rev. Genet. 2006. 7. P. 862–872.
- 5. Heinrich S., Valentin K., Frickenhaus S. et al. Transcriptomic Analysis of acclimation to temperature and light stress in Saccharina latissima (Phaeophyceae) // PLoS ONE. 2012. 7, Iss. 8. P. e44342.
- 6. Quenelle D. C., Keith K. A., Kern E. R. In vitro and in vivo evaluation of isatin-beta-thiosemicarbazone and marboran against vaccinia and cowpox virus infections // Antiviral Res. 2006. 71, Iss. 1. P. 24–30.
- 7. Levin H. G., Sharek K. M., Johnson K. M. et al. Growth protocols for etiolated soybeans germinated within BRIC 60 canisters under spaceflight conditions // Adv. space res. 2000. 26, No 2. P. 311–314.
- 8. *Мартиненко О.І., Кириленко Т. К., Алхімова О.Г.* Новий експрес-метод виділення та очищення сумарних препаратів ДНК та РНК з рослин // Доп. НАН України. −2009. −№ 2. −C. 179−183.
- 9. Short protocols in molecular biology / Eds. F. M. Ausubel, R. Brent, R. E. Kingston et. al. 4th ed. New York: Wiley, 1999. P. 4–26.
- 10. Chicharo M. A., Chicharo L. RNA: DNA ratio and other nucleic acid derived indices in marine ecology // Int. J. Mol. Sci. -2008. -9. -P. 1453-1471.
- 11. Tищенко E. H., Курчий В. М., Петров И. А. Вариабельность ДНК в морфогенезе листьев сахарной свеклы и подсолнечника // Укр. біохім. журн. 1999. 71, № 5. С. 29–33.
- 12. Van Katz V. A., Thulke O. U., Conrath U. A. A benzothiadiazole primes parsley cell for augmented elicitation of defense responses // Plant Physiol. 1998. 117. P. 1333–1339.
- 13. Kharina A., Zaets I., Ovcharenko L. et al. Elicitation and protective effect of preventive isatizon treatment of Tobacco Mosaic Virus in Nicotiana // Sepsis. 2011. 4, No 1. P. 73–78.
- 14. $Umezawa\ T.$, $Fujita\ M.$, $Fujita\ Y.$ et al. Engineering drought tolerance in plants: discovering and tailoring genes to unlock the future // Curr. opinion biotechnol. -2006. -17, No 2. P. 113–122.

Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ Інститут високих технологій Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, Київ Надійшло до редакції 31.07.2013

Е.И. Мартыненко, Т.К. Кириленко, А.В. Степанюгин, Д.П. Плодник, член-корреспондент НАН Украины Д.Н. Говорун

Как влияют экзогенные химические факторы на активность генома пшеницы? Изучение с использованием соотношения РНК/ДНК

Исследован ответ растений пшеницы на действие химического фактора (метисазон) на уровне реакции генома с использованием соотношения РНК/ДНК. Установлен дифференциальный характер функционирования генома пшеницы в процессе роста согласно данным соотношения РНК/ДНК и показателям транскрипционной активности рибосомных генов. Выявлено существование разнонаправленных изменений величины соотношения РНК/ДНК и скорости роста листьев всех исследованных растений, что подтверждается наличием негативной корреляции между этими параметрами. Предложено величину соотношения РНК/ДНК использовать для количественной оценки степени влияния химических факторов на функциональную активность растительного генома и скорость роста.

O. I. Martynenko, T. K. Kyrylenko, A. V. Stepanyugin, D. P. Plodnik, Corresponding Member of the NAS of Ukraine D. M. Hovorun

How do exogenous chemical factors affect the activity of the wheat genome? A study using the RNA/DNA ratio

This paper presents a study of the wheat plant response to the effect of the chemical factor (methisazon) at the level of genome reaction using the RNA/DNA ratio. We established a differential character of the wheat genome functioning in the process of growth using the RNA/DNA ratio and indicators of the transcriptional activity of ribosomal genes. We found the opposite directionality of changes in the RNA/DNA ratio and in the growth rate of leaves in all studied plants. This finding is supported by the presence of a negative correlation between these parameters. We suggest to use the RNA/DNA ratio for the quantitative evaluation of the impact level of chemical factors on the functional activity of the plant genome and the growth rate of plants.





МЕДИЦИНА

УДК 616.379-008.64+616.61-03-08-092

Академік НАН України А.С. Єфімов, Т.С. Цимбал

Сучасні аспекти патогенезу та лікування діабетичної нефропатії

Проводиться аналіз залежності концентрації трансформуючого фактора росту — бета $(TGF-\beta 1)$ в сироватці крові у хворих на цукровий діабет типу 1 від стадії діабетичної нефропатії. Сорок пацієнтів розділені на чотири групи: 1-ша група — хворі на ЦД типу 1 з ДН 3 ст., виявлена вперше, 2-га група — хворі на цукровий діабет типу 1 з ДН 3 ст. в анамнезі, 3-тя група — хворі на цукровий діабет типу 1 з ДН 4 ст., 4-та група — хворі на цукровий діабет типу 1 з дорових осіб без ЦД.

Діабетична нефропатія (ДН) — одне з найтяжчих ускладнень цукрового діабету (ЦД) типу 1 і 2, яке характеризується розвитком ниркової недостатності, що неухильно прогресує до термінальної стадії з необхідністю проведення замісної ниркової терапії — гемодіалізу, перитоніального діалізу або трансплантації нирки. В наш час серед усіх хворих, які отримують таку терапію, особи з ДН становлять близько 40–60% [1].

За останні десятиліття досягнуто значних успіхів в розумінні механізмів розвитку ДН. Однак цілий ряд питань потребує подальшого вивчення. Однозначно патогенез ДН має комплексний характер, який включає генетичну схильність, складні взаємовідносини метаболічних та генетичних факторів.

Дослідженнями останніх років встановлено, що патогенез ДН має ознаки тубулоінтерстиціального фіброзу (ТІФ). Морфологічна картина ТІФ являє собою зміни в інтерстиції та в канальцях нирок. Інтерстиціальні зміни у вигляді клітинної інфільтрації, накопичення компонентів екстрацелюлярного матриксу (колаген, фібронектин, ламінін), розростання та склерозу інтерстиція, а канальцеві — гіаліново-гідропічна дистрофія канальцевого епітелію, що у подальшому незворотньо веде до апоптозу тубулярних клітин, атрофії канальців та втрати перитубулярних капілярів [2].

Формування ТІФ можна розділити на три стадії: перша стадія апірогенного запалення — інфільтрація ниркового інтирстиція клітинами запалення, друга — інтерстиціального фіброзу, третя — формування тубулярної атрофії.

Трансформуючий фактор росту – β (TGF– β) — це профібротичний цитокін. Роль трансформуючого фактора росту – β (TGF– β 1) у формуванні ТІФ полягає в активації притоку

фібробластів в інтерстицій нирок. Під дією $TGF-\beta 1$ відбувається перетворення фібробластів в міофібробласти. Цей процес має назву ендотеліально-мезенхімальна трансформація. Міофібробласти виділяють у необмеженій кількості екстрацелюлярні матричні протеїни (колаген), фібронектин та гіалуронову кислоту [3, 4], що призводить до розростання матриксу.

У хворих, які відносяться до підвищеної групи ризику, повинна проводитися первинна та вторинна профілактика ДН. До первинної належить дієта № 9, жорсткий контроль рівня глікемії, призначення препаратів групи і-АПФ [5] та і-БРА [6]. Гепарансульфат є основним компонентом БМ, який забезпечує від'ємний заряд, тим самим запобігає проникненню через нирковий бар'єр негативно заряджених молекул альбуміну. Розвиток ДН у хворих на ЦД відбувається одночасно з появою інших локалізацій мікроангіопатій. Це пояснюється тим, що гепарансульфат знаходиться в структурі БМ не тільки нирок, а й інших органів. Тому застосування цієї речовини позитивно впливає і на нирки, і на інші органи організму.

Відомо, що гепарансульфат може гальмувати проліферативну активність мезангіальних клітин, що відіграють роль у формуванні гломерулосклерозу, тим самим попереджаючи його розвиток [7, 8].

В останні роки набуває поширення препарат сулодексид (Vessel Dye F) — глікозаміноглікан високого очищення, який складається на 80% з гепараноподібної фракції і на 20% — з дерматансульфату [9].

Нами проведено дослідження, метою якого було з'ясувати роль профібротичного цитокіну TFG— $\beta 1$ у формуванні ДН, а також патогенетично обгрунтувати ефективність комбінованої нефропротекторної терапії препаратом гепарансульфату (сулодексид) у хворих на цукровий діабет типу 1 з діабетичною нефропатією різних стадій.

Матеріали і методи. Обстежено 40 хворих на ЦД типу 1, з них жінок було 21 (53%), чоловіків — 19 (47%) віком від 21 до 48 років, в середньому по групі $33,87 \pm 1,04$ років, з тривалістю захворювання від 4 до 38 років, середній показник — $16,82 \pm 1,34$ роки. Рівень глікованого гемоглобіну становив від 5,5 до 9,9%, в середньому $7,9 \pm 0,14\%$.

Артеріальна гіпертензія 2-го ступеня (АГ) була виявлена у 9 (22,5%) пацієнтів, АГ 3-го ступеня, ускладнена наявністю інсульту в анамнезі, у одного (2,5%) хворого. Ці пацієнти мали макроальбумінурію в сечі і відносились до пацієнтів з ДН 4 ст. У 30 (75%) хворих гіпертензія була відсутня. Середній рівень артеріального тиску (АТ) становить: систолічний 118.8 ± 1.3 мм. рт. ст., діастолічний — 78.8 ± 1.2 мм. рт. ст.

В анамнезі спостерігався інсульт у одного (2,5%) пацієнта. У всіх 40 (100%) пацієнтів виявлено ангіопатію судин нижніх кінцівок, а також у всіх зареєстровано дистальну сенсомоторну полінейропатію.

Зміни на очному дні виявлені у 25 пацієнтів (62,5%): непроліферативна ретинопатія — 11 випадків (27,5%), проліферативна — 14 (35%).

У стані компенсації (НвАс1 до 7,5%) перебувало 13 (32,5%) пацієнтів і в декомпенсації хворих — 27 (67,5%).

Показники загального аналізу крові не відрізнялися від нормальних значень.

Пацієнти проходили клініко-біохімічне обстеження, зокрема визначався показник ШКФ, який коливався в межах від 80 до 217 мл/хв, в середньому $127,25\pm5,4$ мл/хв, МАУ була в діапазоні від 6 до 950 мг/л, середній показник $134,94\pm28,3$ мг/л, креатинін становив від 44 до 116 мкмоль/л, в середньому $82,37\pm3,5$ мкмоль/л та TFG- $\beta1$ коливався від 300,56 до 516,81 нг/мл, в середньому по групі 435,44 нг/мл. Ці показники оцінювалися до лікування та через шість місяців після лікування. ШКФ була розрахована за формулою Cockcroft-Goult,

креатинін крові за допомогою автоматочного аналізатора Chem Well 2910 — кінетичним методом, МАУ — напівкількісним аналізом Міста-test. Всі дослідження виконувалися в біо-хімічній лабораторіі ДУ "Інститут ендокринології та обміну речовин ім. В. П. Комісаренка НАМН України".

Дослідження $TFG-\beta 1$ у сироватці крові хворих на ЦД типу 1 проводилося за допомогою біохімічного аналізатора з використанням реактиву $TFG-\beta 1$ ELISE (Німеччина) в радіологічній лабораторіі ДУ "Інститут ендокринології та обміну речовин ім. В. П. Комісаренка НАМН України".

Пацієнти розділялися на чотири групи залежно від наявності ДН, її ступеня за Могенсеном та тривалості цього ускладнення.

До складу першої групи увійшли 10 хворих з ДН 3 ст. за Могенсеном, виявленою вперше (з мікроальбумінурією від 20 до 200 мг/л), вік коливався від 24 до 44 років, в середньому $35,3\pm2,2$ років, показник глікозильованого гемоглобіну — від 7,1 до 9,3%, в середньому $8,25\pm0,2\%$. Тривалість діабету в цій групі — від 8 до 34 років, в середньому $15,8\pm2,5$ років. Глікований гемоглобін коливався від 7,1 до 9,3%, в середньому $8,2\pm0,3\%$. Рівень креатиніну в сироватці крові становив від 51 до 106 мкмоль/л, в середньому по групі $77,7\pm5,8$ мкмоль/л. ШКФ у пацієнтів цієї групи була від 81 до 169 мл/хв., в середньому $166,6\pm12,4$ мл/хв., рівень МАУ — в діапазоні від 30 до 150 мг/л, середній показник становить $68,7\pm12,3$ мг/л. Ці пацієнти приймали нефропротекторне лікування і-АПФ та препаратом гепарансульфату.

Друга група — 10 хворих з ДН 3 ст. з тривалістю ускладнення від 3 до 12 років, в середньому 6.8 ± 0.97 років, в анамнезі цих пацієнтів був прийом препаратів групи і-АПФ. Вік пацієнтів — від 25 до 48 років, середній показник — 36.4 ± 2.48 років. Глікований гемоглобін коливався від 5,5 до 9,5%, в середньому по групі $7.8 \pm 0.43\%$. Тривалість ЦД була в діапазоні від 5 до 32 років, середній показник по групі — 19.2 ± 2.9 років. Концентрація креатиніну сироватки крові знаходилась в діапазоні від 44 до 116 мкмоль/л, середній показник по групі 91.7 ± 7.7 мкмоль/л. ШКФ у цих пацієнтів коливалася від 80 до 217 мл/хв, в середньому по групі — 132.4 ± 14.82 . Рівень МАУ був в межах від 33 до 198 мг/л, в середньому — 8.9 ± 17.85 мг/л.

Третя група — 10 хворих з ДН 4 ст. (макроальбумінурія в анамнезі), вік пацієнтів від 21 до 35 років, середній показник — 30.8 ± 1.52 років. Глікований гемоглобін коливався від 6,6 до 9.6%, в середньому — $7.8 \pm 0.28\%$, тривалість ЦД — від 7 до 33 років, середній рівень — 16.1 ± 2.45 років. У цих хворих в анамнезі була ДН, тривалість якої коливалася від 5 до 13 років, середній рівень становив 7.2 ± 1.01 років. Креатинін був в межах 60-151 мкмоль/л, середній показник по групі — 88.7 ± 10.3 мкмоль/л. ШКФ коливалася від 80 до 165 мл/хв, а середній рівень — 123.7 ± 11.04 мл/хв. Рівень МАУ визначався від 231 до 950 мг/л, в середньому по групі — 369.7 ± 71.29 .

Четверта група — 10 хворих на ЦД типу 1 без ДН (з нормальбумінурією), віком від 27 до 42 років, середній вік — 34.8 ± 1.8 років, глікований гемоглобін на момент обстеження коливався від 6,3 до 9,9%, середній показник — $7.68 \pm 0.3\%$, тривалість ЦД становила від 4 до 38 років, в середньому 13.1 ± 3.4 років. Креатинін був в межах 51–87 мкмоль/л, в середньому 71.4 ± 3.8 мкмоль/л. ШКФ коливалася від 103 до 166 мл/хв, середній рівень — 136.3 ± 6.5 мл/хв. МАУ у цих хворих була в діапазоні від 8 до 20 мг/л, середній показник по групі — 11.5 ± 1.5 мг/л.

Контрольна група складалася з 10 осіб жіночої статі без ЦД, артеріальної гіпертензії та супутньої патології нирок, віком від 32 до 42 років, в середньому -6.3 ± 1.2 років.

Артеріальний тиск у всіх хворих першої та четвертої груп коливався в межах норми (до 120/80 мм рт. ст.). У хворих другої та третьої груп була артеріальна гіпертензія (середній рівень систолічного тиску — $145\pm1,5$ мм рт. ст., діастолічного — $90,5\pm0,5$ мм рт. ст.). Але пацієнти цих двох груп приймали гіпотензивну терапію препаратами групи і-АПФ у комбінації з іншими групами. Всі хворі отримували базисну терапію — дієта № 9, інтенсивна схема інсулінотерапії. Рівень глікованого гемоглобіну хворих достовірно не відрізнявся, що свідчить про приблизно однаковий рівень компенсації ЦД у різних групах.

Після обстеження хворі продовжували дотримуватися дієти № 9, приймати ін'єкції інсуліну у вигляді інтенсивної схеми та гіпотензивну терапію і-АПФ. Хворим з ДН 3 ст., виявленою вперше, призначався курс лікування препаратом групи і-АПФ — еналапріл у дозі 5 мг на добу у поєднанні з препаратом гепарансульфанту Vessel due F, сулодексид "Alfa Wasserman", Італія. Курс лікування становив: ін'єкції № 10 в/м по 1 мл (600LE SU), потім в таблетованій формі по одній таблетці двічі на добу протягом місяця. Пацієнтам другої групи, що мали ДН 3 ст. в анамнезі, до і-АПФ приєднувався препарат гепарансульфанту Vessel due F, сулодексид "Alfa Wasserman", Італія.

Ефективність лікування розцінювалася за аналізом показників функції нирок до лікування та через шість місяців після закінчення курсу лікування. Динаміку цих показників наведено в табл. 1. Отримані нами дані оброблялися за допомогою комп'ютерної програми Statistica 6,0. Достовірність визначали за допомогою критерія Ст'юдента при p < 0.05.

Результати. У контрольній групі (здорові особи без ЦД) середній рівень $TGF-\beta 1$ у сироватці крові становив 348.7 ± 26.6 нг/мл. У першій групі хворих на ЦД типу 1 з ДН, виявленою вперше, середній рівень $TGF-\beta 1$ у сироватці крові становив 409.36 ± 18.06 нг/мл, що достовірно вище порівняно з контрольною групою без цукрового діабету (p < 0.02). Але при порівнянні концентрації $TGF-\beta 1$ у сироватці крові першої групи з групами пацієнтів, що мали в анамнезі ДН 3 ст. та ДН 4 ст., визначилась нижче з достовірністю (p < 0.02) та (p < 0.005) відповідно. Між групою пацієнтів з ДН 3 ст., діагностованою вперше, та групою хворих на ЦД типу 1, але без ДН, достовірної різниці між концентрацією $TGF-\beta 1$ у сироватці крові не було (p > 0.05).

У другій групі середній рівень $TGF-\beta 1$ у сироватці крові становив $467,47\pm 17,76$ нг/мл, що було достовірно вище порівняно з контрольною групою (p<0,001), а також порівняно з групою пацієнтів, у яких ДН 3 ст. було діагностовано вперше (p<0,02) та з групою пацієнтів без ДН (p<0,02). Достовірної різниці між рівнями $TGF-\beta 1$ у сироватці крові в групах з ДН 3 ст. в анамнезі і ДН 4 ст. в анамнезі не було (p>0,05).

Середній рівень $TGF-\beta 1$ у сироватці крові в третій групі становив $470,84\pm17,47$ нг/мл — достовірно вище порівняно з контрольною групою (p<0,001), з групою з ДН 3 ст., виявле-

			=	-			
Показник	Групи						
	контрольна $(n = 10)$	перша $(n = 10)$	друга $(n=10)$	третя $(n = 10)$	четверта $(n = 10)$		
$TGF-\beta 1$	348,7+26,6	$409,36 \pm 18,06^{***##}$	$467,47 \pm 17,76^{**###}$	$470,84 \pm 17,47^{**\#}$	$394,09 \pm 19,44^*$		
до лікування $\mathrm{TGF-}\beta 1$	_	$390,29 \pm 15,37^{**}$	$421,39 \pm 29,47$	_	_		
після лікування							

Таблиця 1. Динаміка показників до лікування та через шість місяців після лікування

 $p \le 0.05$; ** $p \le 0.01$; *** $p \le 0.001$ — достовірність між групами порівняння; $p \le 0.05$; ## $p \le 0.01$; ### $p \le 0.001$ — достовірність порівняно з групою контролю.

ною вперше (p < 0.05), та з групою пацієнтів без ДН (p < 0.05). Рівні $TGF-\beta 1$ у сироватках крові в групах з ДН 4 ст. і ДН 3 ст. в анамнезі достовірно не відрізнялися (p > 0.05).

В четвертій групі пацієнтів середній рівень $TGF-\beta 1$ у сироваткці крові становив $394,09\pm 19,44$ нг/мл. При порівнянні концентрацій $TGF-\beta 1$ у сироватці крові в групах хворих на ЦД типу 1 без ДН і контрольною групою була виявлена тенденція до збільшення (0,1 . Цей показник порівняно з групою пацієнтів ДН 4 ст. в анамнезі був нижче з достовірністю <math>(p < 0,05), а також він був достовірно нижче порівняно з групою пацієнтів, що мали ДН 3 ст. в анамнезі (p < 0,02). А при порівнянні груп хворих на ЦД типу 1 без ДН та з ДН 3 ст., виявленою вперше, достовірна різниця між рівнями $TGF-\beta 1$ у сироватках крові не відзначалася.

У першій та другій групах пацієнтів проводилося патогенетичне лікування препаратами гепарансульфату в комбінації з препаратами групи і-АПФ. Динаміка рівня $TGF-\beta 1$ у сироватці крові цих пацієнтів була такою: в першій групі показник $TGF-\beta 1$ у сироватці крові до лікування становив $409,36\pm18,06$ нг/мл, а через шість місяців після лікування — $334,29\pm9,6$ нг/мл, що свідчило про достовірне зниження цього показника порівняно з вихідним рівнем до лікування (p<0,01).

У другій групі до лікування рівень $TGF-\beta 1$ у сироватці крові становив $467,47\pm 17,46$ нг/мл, через шість місяців після лікування цей показник знизився відносно вихідного рівня і становив $421,39\pm 31,0$ нг/мл, але це зниження не мало достовірного характеру (p>0,05).

Обговорення результатів. Трансформуючий фактор росту – β (TGF– β 1) — це профібротичний цитокін, який був виділений з тромбоцитів у 90-х роках. Назва його походить від здатності стимулювати ріст і трансформацію клітин іп vitro. В нормальних умовах цей цитокін відповідає за стан клітинної проліферації та диференціації, апаптоз, імунну відповідь і відіграє важливу роль у процесі регенерації вражених тканин, заживленні ран і формуванні грануляційної тканини [11, 12].

При вивченні основних концепцій розвитку та прогресування хронічної хвороби нирок стало очевидним те, що провідне місце в патогенезі ДН належить профібротичному цитокіну $TGF-\beta 1$. Саме він є одним із основних активаторів фіброгенезу в нирці. Тому, з терапевтичної точки зору, для припинення прогресування діабетичної нефропатії необхідні методи, які дали б можливість пригнітити активність $TGF-\beta$ [13, 14]. В цьому напрямку проведено багато досліджень на лабораторних тваринах. Але розвиток хронічної хвороби нирок у людей — набагато складніший процес, ніж у тварин. Введення протеогліканів лабораторним крисам пригнічувало активність цього профібротичного цитокіну в такій самій мірі, як і введення нейтралізуючих антитіл до $TGF-\beta$.

Слід зауважити, що застосування сулодексиду (Vessel Dye F) в ін'єкціях та таблетках переносилося добре, без побічних ефектів. Жоден з показників функціонального стану нирок не погіршувався. У хворих з проліферативною стадією діабетичної ретинопатії нових крововиливів не виявлено, у деяких покращилася гострота зору.

Після курсу патогенетичної комбінованої нефропротекторної терапії нами було зафіксовано достовірне зниження профібротичного цитокіну $TGF-\beta 1$ у сироватці крові хворих на ЦД типу 1 з ДН 3 ст., діагностованою вперше, відносно вихідного рівня. В групі хворих на ЦД типу 1 з ДН 3 ст. в анамнезі зниження цього фактора також відбувалося, але воно не мало достовірного характеру. В групі хворих на ЦД типу 1 без ДН була зафіксована тенденція до збільшення профібротичного цитокіну, який займає провідне місце у формуванні ДН.

Наші результати збігаються з результатами досліджень іноземних вчених, які у своїх дослідах зазначали позитивний ефект від застосування препаратів групи гепарансульфату [8–10]. Оскільки нами була зафіксована тенденція до збільшення профібротичного цитокіну навіть на доклінічних стадіях ДН, то застосування препарату групи гепарансульфату патогенетично обгрунтоване і, напевно, може мати позитивний ефект у профілактиці розвитку ДН. На нашу думку, більш вагомий вплив препарати гепарансульфату мали б на початкових доклінічних стадіях формування ДН, оскільки дослідження продемонструвало зниження рівня профібротичного цитокіну під впливом патогенетичної терапії.

- 1. Дедов И. И., Шестакова М. В. Диабетическая нефропатия. Москва: Универсум Паблишинг, 2000. 239 с.
- 2. Okon K. Tubulo-interstitial changes in glomerulopathy. Prognostic significance // Pol. J. Pathol. 2003. No 54(3). P. 177–187.
- 3. Kobayashi T., Inoue T., Okada H. et al. Connective tissue growth factor mediates the profibrotic effects of transforming growth factor beta produced by tubular epithelial cells in response to high glucose // Clin. Exp. Nephrol. 2005. No 9(2). P. 114–121.
- 4. Jones S., Phillips A. O. Regulation of renal proximal tubular epithelial cell hyaluronan generation: implication for diabetic nephropathy // Kidney Int. 2001. No 59. (5). P. 1739–1749.
- 5. Levin S. R., Coburn J. V., Abrair C. Effect of intensive glycemic control of microalbuminuria in type 2 diabetes. Veterans affairs cooperative study on glycemic control and complication in type 2 diabetes // Diabetes Care. 2000. No 23. P. 1478–1485.
- Lacourciere Y., Belanger A., Godin C. Long-term comparison of losartan and enalapril on kidney function in hypertensive type 2 diabetics with early nephropaphy // Kidney Int. – 2000. – No 58. – P. 762–769.
- 7. Zandbergemenan C., Lamberts S. W. G. Effect of losartan on microalbuminuria in normotensive patients with type 2 diabetes mellitus // Ann. Int. Med. 2003. No 139. P. 90–96.
- 8. *Бондарь И. А., Климонтов В. В.* Гликозаминогликаны и диабетическая нефропатия // Пробл. эндокринологии. 2004. **50**, № 2. С. 29–33.
- 9. *Воронцов А. В., Дедов И. И., Шестакова М. В. и др.* Гликозаминогликаны в терапии диабетической нефропатии // Там же. − 2006. − **20**, № 5. − С. 14–17.
- 10. Залевская А. Г., Астамирова Х. С., Карпова И. А., Попова С. Г. Опыт применения низкомолекулярного гепарина сулодексида в терапии диабетической нефропатии // Терапевт. архив. 1998. № 3. С. 71–74.
- 11. Першина Е. С. Трансформирующий фактор роста $-\beta 1$ у пациентов с гипертонической болезнью и сахарным диабетом типа 2 и без него в динамике комбинированной терапии ранее // Укр. терапевт. архив. -2010. -№ 3. С. 75-80.
- 12. *Кармышева Н. Н.*, *Чумакова О. В.*, *Кучеренко А. Г. и др.* Межклеточные взаимодействия в патогенезе тубулоинтерстициального повреждения // Нефрология и диализ. -2002. - 4. C. 255–259.
- 13. Mezzano S., Aros C., Droguett A. et al. NF-kappa B activation and expression of regulated genes in human diabetic nephropathy // Nephrol. Dial. Trasplant. 2004. No 19. P. 2505–2512.
- 14. Wang S., Chen Q., Simon T. C. et al. Bone morphogenic protein-7 (BMP-7), a novel therapy for diabetic nephropathy // Kidney Int. -2003. No 63. P. 2037-2049.

ДУ "Інститут ендокринології та обміну речовин ім. В. П. Комісаренка" НАМН України, Київ

Надійшло до редакції 06.06.2013

Академик НАН Украины А.С. Ефимов, Т.С. Цымбал

Диагностика и лечение ранних стадий диабетической нефропатии

Проводится анализ зависимости концентрации трансформирующего фактора роста — бета $(TGF-\beta 1)$ в сыворотке крови у пациентов с СД типа 1 от стадии диабетической нефролатии. Сорок пациентов разделены на четыре группы: 1-я группа — пациенты с СД типа 1 с ДН 3 ст., диагностированной впервые, 2-я группа — пациенты с СД типа 1 с ДН 3 ст. в анамнезе, 3-я группа — пациенты с СД типа 1 с ДН 4 ст., 4-я группа — пациенты с СД типа 1 без ДН, 5-я группа — контрольная — 10 здоровых человек без СД.

Academician of the NAS of Ukraine A.S. Efimov, T.S. Tsymbal

Diagnosis and treatment of early stages of diabetic nephropathy

The concentration of $TGF-\beta 1$ in blood serum of patients with type 1 diabetes mellitus with various stages of diabetic nephropathy (DN) is measured. 40 patients were conducted: 1 group — patients with DN of the 3-d stage diagnosed for the first time, 2 group — patients with DN of the 3-d stage in the anamnesis for the first time, 3 group — patients with diabetic nephropathy with duration macroalbuminuria, 4 group — patients without DN (positive control), 5 group — healthy volunteers (negative control).