



ОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

11 • 2013

Науково-теоретичний журнал Президії Національної академії наук України



Заснований у 1939 р.

Виходить щомісяця

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ

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

Зміст

Математика

- Бабенко В. Ф., Бабенко Ю. В., Коваленко О. В.* Задача Колмогорова на классе кратно монотонных функций 7
- Бахтин А. К., Таргонский А. Л.* Экстремальные задачи для частично неналегающих областей со свободными полюсами 13
- Болотов Д. В.* О вложениях S^2 в E^4 19
- Заворотинский А. В.* Об эллиптических с малым параметром краевых задачах 23
- Олейник Б. В.* Изометрическое представление пространства Хемминга периодических последовательностей на границе корневого дерева 31

Інформатика та кібернетика

- Белоусов А. А.* Дифференциальные игры с интегральными ограничениями и импульсными управлениями 37
- Власенко Л. А., Ляшко С. И., Руткас А. Г.* Об импульсном оптимальном управлении динамическими системами типа Соболева с запаздыванием 43

Механіка

- Довбня К. М., Григорчук Ю. В.* Напряженный стан оболочки двоякої кривини з двома паралельними тріщинами при згинальному навантаженні 50
- Мартынюк А. А.* О неустойчивости движения при интервальных начальных условиях .. 55
- Черняков Ю. А., Шевченко А. Г.* Локализация пластической деформации в форме ограниченной полосы разрыва перемещений 61

Фізика

- Гічан О. І.* Особливості виникнення нестійкості Хопфа на зарядженій границі плоскої, циліндричної та сферичної форми 67
- Кондович С. В.* Параметричний резонанс в антиферромагнітній наночастинці 75

Теплофізика

- Корсканов В. В.* Термодинаміка формування та теплофізичні властивості наноккомпозитів на основі епоксидного полімеру та карбонатотрубок 83

Матеріалознавство

- Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І., Волкова Т. В.* Електронний стан атомів кисню в ядрі дислокації в кремнії 90

Науки про Землю

- Еремеев В. Н., Жуков А. Н., Лебедев Н. Е., Сизов А. А.* Исследование климатических тенденций Аравийского моря 96
- Куприенко П. Я., Макаренко И. Б., Легостаева О. В., Савченко А. С.* Средняя плотность земной коры Кировоградского рудного района и слагающих его структур (центральная часть Украинского щита) 103
- Кушнір С. В., Кость М. В.* Газовий осмос і його роль у формуванні газових родовищ Передкарпаття (Україна) 109
- Наушко І. М., Куровець І. М., Куровець С. С., Сахно Б. Е., Чепусенко П. С.* Леткі компоненти флюїдних включень у мінералах і закритих пор порід перспективно сланцевогазоносних комплексів палеозою Волино-Поділля 116

Хімія

- Краснобьорова А. П., Южно Г. Д., Тернова Д. С., Мірошніченко С. І., Коровін В. Ю., Коровін Ю. Ф., Кальченко В. І.* Екстракція урану (VI) поруватим кополімером стирен-дивінілбензен, імпрегнованим каліксарен-тетрафосфіноксидом 124
- Мілохов Д. С., Хиля О. В., Туров О. В., Кіндер Т. Д., Воловенко Ю. М.* Дослідження реакцій 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з С-нуклеофілами 130
- Руденчик Т. В., Бондаренко П. О., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А., Кісельова Т. О.* Властивості кополімерів на основі олігооксипропіленфумарату, диметакрилат триетиленгліколю та N-вінілпіролідону 136
- Шевченко В. В., Дорохин А. В., Чой И., Стрюцкий А. В., Клименко Н. С., Цукрук В. В.* Синтез амфифильных систем полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов с фенольным азокрасителем Disperse yellow 7 143

Біологія

- Веденичова Н. П., Ситник К. М.* Локалізація і динаміка цитокінінів у різних частинах рослин *Equisetum arvense* L. 150
- Коць С. Я., Кірізії Д. А., Веселовська Л. І.* Інтенсивність фотосинтезу симбіотичних систем соя — *Bradyrhizobium japonicum* за дії екзогенного лектину 157

Біохімія

- Мельничук Д. О., Грищенко В. А.* Комплексна оцінка ефективності ліпосом при отруєнні тварин кадмієм 163
- Семенюта И. В., Ковалишин В. В., Коперник И. Н., Василенко А. Н., Прокопенко В. В., Броварец В. С.* Создание QSAR моделей для поиска ингибиторов тубулина 168

Медицина

- Лановенко И. И., Аверьянов Е. В., Ющенко П. В., Семеняка В. И.* Реактивность сердечно-сосудистой системы у больных гемофилией в стабильный период 174

Contents

Mathematics

- Babenko V. F., Babenko Yu. V., Kovalenko O. V.* Kolmogorov problem on a class of multiply monotone functions 7
- Bakhtin O. K., Targonskii A. L.* Extremal problems for partially non-overlapping domains with free poles 13
- Bolotov D. V.* On the embedding of S^2 in E^2 19
- Zavorotynskiy A. V.* On elliptic boundary-value problems with small parameter 23
- Oliynyk B. V.* An isometric representation of the Hamming space of periodic sequences on the boundary of a rooted tree 31

Information Science and Cybernetics

- Belousov A. A.* Differential games under integral constraints with impulse controls 37
- Vlasenko L. A., Lyashko S. I., Rutkas A. G.* On an impulse optimal control over Sobolev delay dynamic systems 43

Mechanics

- Dobnya K. M., Grigorchuk J. V.* The stressed state of a dual curvature shell with two parallel cracks under bending 50
- Martynyuk A. A.* On the instability of motion under interval initial data 55
- Chernyakov Y. A., Shevchenko A. G.* The localization of a plastic strain in the form of the limited band of a displacement gap 61

Physics

- Gichan O. I.* Peculiarities of the Hopf instability onset on a charged interface of planar, cylindrical, and spherical forms 67
- Kondovych S. V.* Parametric resonance in an antiferromagnetic nanoparticle 75

Heat physics

- Korskanov V. V.* Thermodynamics of formation and thermophysical properties of the nanocomposites based on epoxy polymer and carbon nanotubes 83

Materials science

- Plyushchay I. V., Makara V. A., Plyushchay A. I., Volkova T. V.* Electronic state of oxygen atoms in a dislocation core in silicon 90

Geosciences

- Eremeev V. N., Zhukov A. N., Lebedev N. E., Sizov A. A.* Investigation of Arabian Sea's climatic trends 96
- Kuprienko P. Ya., Makarenko I. B., Legostaeva O. V., Savchenko A. S.* Earth's crust middle density of the Kirovograd ore district and its structures (central part of the Ukrainian shield) 103
- Kushnir S. V., Kost' M. V.* Gas osmosis and its role in the formation of gas fields of the Ciscarpathian region (Ukraine) 109
- Naumko I. M., Kurovets' I. M., Kurovets' S. S., Sakhno B. E., Chepusenko P. S.* Volatile components of fluid inclusions in minerals and closed pores of rocks in Paleozoic complexes promising for shale gas of the Volyn-Podillya 116

Chemistry

- Krasnopyorova A. P., Yukhno G. D., Ternova D. S., Miroshnichenko S. I., Korovin V. Yu., Korovin Yu. F., Kalchenko V. I.* Uranium (VI) extraction by porous styrene-divinylbenzene co-polymer impregnated with calixarene-tetraphosphineoxide 124
- Milokhov D. S., Khilya O. V., Turov A. V., Kinder T. D., Volovenko Yu. M.* Study of reactions of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanyliden)acetonitriles with C-nucleophiles 130
- Rudenchyk T. V., Bondarenko P. O., Rozhnova R. A., Galatenko N. A., Kiselova T. O.* The properties of copolymers on the basis of oligooxypropylen fumarate, triethylenglycol-dimethacrylate, and N-vinylpyrrolidone 136
- Shevchenko V. V., Dorokhin A. V., Choi I., Stryutskii A. V., Klimenko N. S., Tsukruk V. V.* Synthesis of amphiphilic systems of polyhedral oligomeric silsesquioxanes with phenolic azo dye Disperse yellow 7 143

Biology

- Vedenicheva N. P., Sytnik K. M.* Localization and dynamics of cytokinins in different parts of *Equisetum arvense* L. 150
- Kots S. Ya., Kiriziy D. A., Veselovska L. I.* The intensity of photosynthesis of the soybean – *Bradyrhizobium japonicum* symbiotic systems under exogenous lectin influence 157

Biochemistry

- Melnychuk D. O., Grishchenko V. A.* Integrated assessment of the efficiency of liposomes at the poisoning of animals by cadmium 163
- Semenyuta I. V., Kovalishin V. V., Kopernik I. N., Vasilenko A. N., Prokopenko V. V., Brovarets V. S.* Creation of QSAR models to search for inhibitors of tubulin 168

Medicine

Lanovenko I. I., Averyanov E. V., Yuschenko P. V., Semenyaka V. I. Reactivity of the cardiovascular system in patients with haemophilia in stable period 174

Tron'ko N. D., Bel'china Yu. B., Sokolova L. K. The role of endothelial dysfunction in the development of diabetic cardiomyopathy in patients with type 1 diabetes 182

Редактори розділів

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

Оформлення художника В. Г. Самсонова

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

Видавничий дім «Академперіодика»

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

01004, Київ, вул. Терещенківська, 4

Підписано до друку 12.11.2013. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 19,74. Обл.-вид. арк. 16.
Тираж 244 прим. Зам. 3741. Ціна 28 грн.

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



УДК 517.5

В. Ф. Бабенко, Ю. В. Бабенко, О. В. Коваленко

Задача Колмогорова на классе кратно монотонных функций

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. П. Моторным)

Получены необходимые и достаточные условия на систему положительных чисел $M_{k_1}, M_{k_2}, \dots, M_{k_d}$, $0 \leq k_1 < \dots < k_d \leq r$, для того, чтобы гарантировать существование r -кратно монотонной функции такой, что $\|x^{(k_i)}\|_\infty = M_{k_i}$, $i = 1, 2, \dots, d$.

Пусть G обозначает действительную ось $\mathbb{R} = (-\infty, \infty)$ или отрицательную полуось $\mathbb{R}_- = (-\infty, 0]$. Через $L_\infty(G)$ обозначим пространство существенно ограниченных функций $x: G \rightarrow \mathbb{R}$ с обычной нормой $\|\cdot\| = \|\cdot\|_{L_\infty(G)}$.

Для $r \in \mathbb{N}$ через $L_\infty^r(G)$ обозначим пространство функций $x: G \rightarrow \mathbb{R}$, имеющих локально абсолютно непрерывную производную порядка $r-1$, $x^{(0)} = x$, и таких, что $x^{(r)} \in L_\infty(G)$. Положим $L_{\infty, \infty}^r(G) = L_\infty^r(G) \cap L_\infty(G)$.

А. Н. Колмогоров (см. [1]) сформулировал следующую задачу:

Задача Колмогорова. Пусть заданы класс функций $X \subset L_{\infty, \infty}^r(G)$ и произвольная система d целых чисел $0 \leq k_1 < k_2 < \dots < k_d \leq r$. Требуется найти необходимые и достаточные условия на систему положительных чисел

$$M_{k_1}, M_{k_2}, \dots, M_{k_d}, \quad (1)$$

которые бы обеспечивали существование функции $x \in X$ такой, что

$$\|x^{(k_i)}\| = M_{k_i}, \quad i = 1, \dots, d. \quad (2)$$

Ясно, что задача Колмогорова может быть сформулирована для классов функций X с различными областями определения (ось, полуось, отрезок, окружность и т. д.), функций многих переменных, для других норм (возможно, различных для производных различных порядков).

Отметим, что для $d \geq 3$ любое точное неравенство для норм производных $\|x^{(k_i)}\|$, $\|x^{(k_l)}\|$ и $\|x^{(k_m)}\|$ ($k_i < k_l < k_m$) функций $x \in X$ является необходимым условием на числа M_{k_i} ,

M_{k_l} , и M_{k_m} из (1) для того, чтобы существовала функция $x \in X$, для которой выполняются соотношения (2). Такие неравенства называются неравенствами типа Ландау–Колмогорова и имеют многочисленные приложения во многих областях математики (см., например, [2, гл. 7, 8]). Отметим, что в случае $d = 3$ точные неравенства такого типа обычно дают полное (необходимые и достаточные условия) решение задачи Колмогорова.

Обзор известных результатов. Полное решение сформулированной задачи для трех чисел (в случае, когда $d = 3$, $k_1 = 0$, $k_3 = r$ и $0 < k_2 = k < r$) и класса $X = L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R})$ получил Колмогоров [1]. Он показал, что существует функция $x \in L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R})$, для которой выполняются соотношения (2), тогда и только тогда, когда выполняется неравенство

$$M_k \leq \frac{\|\varphi_{r-k}\|}{\|\varphi_r\|^{1-k/r}} M_0^{1-k/r} M_r^{k/r},$$

где φ_r — r -я периодическая первообразная с нулевым средним значением на периоде от функции $\varphi_0(t) = \operatorname{sgn} \sin t$. Решение задачи Колмогорова для трех чисел в случае $k_1 > 0$ содержится в [2, §9.1].

В случае $d = 3$, $k_1 = 0$, $k_3 = r$ и класса $X = L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R}_-)$ решение задачи Колмогорова следует из работы И. Шенберга, А. Каваретта [3].

А. М. Родов [4] впервые рассмотрел задачу Колмогорова для $d > 3$. Решения задачи Колмогорова при $d > 3$ для классов функций, заданных на всей числовой прямой \mathbb{R} , известны в следующих случаях:

1. $X = L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R})$; $k_1 = 0$, $k_2 = r - 2$, $k_3 = r - 1$, $k_4 = r$ (см. [4]).
2. $X = L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R})$; $k_1 = 0 < k_2 < k_3 = r - 2$, $k_4 = r - 1$, $k_5 = r$ (см. [4]).
3. $X = L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R})$; $k_1 = 0 < k_2 < k_3 = r - 1$, $k_4 = r$ (см. [5]).
4. $X = L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R})$; $k_1 = 0 < k_2 < k_3 = r - 2$, $k_4 = r$ (см. [6]).

Некоторые другие, более частные результаты, можно найти в работе [7].

Что касается случая произвольного d (с $k_d = r$), то в работе В. К. Дзядыка, В. А. Дубовика [8] приведены некоторые достаточные условия на систему чисел (1), обеспечивающие существование функции $x \in L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R})$, для которой имеют место соотношения (2).

Для класса функций $X = L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R}_-)$ решение задачи Колмогорова при $d > 3$ известно только в следующем случае: $d = 4$, $k_1 = 0 < k_2 < k_3 = r - 1$, $k_4 = r$ [9].

Для заданных r , $m \in \mathbb{Z}_+$, $m \leq r$, обозначим через $L_{\infty, \infty}^{r, m}(\mathbb{R}_-)$ класс функций $x \in L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R}_-)$, которые неотрицательные вместе со своими производными до порядка m (производная порядка m должна быть неотрицательной почти всюду в случае $m = r$). Будем называть этот класс классом m -кратно монотонных функций.

В. М. Оловянишников [10] (в случае, когда $d = 3$, $k_1 = 0$, $k_3 = r$ и $0 < k_2 = k < r$) показал, что существует функция $x \in L_{\infty, \infty}^{r, r-1}(\mathbb{R}_-)$, для которой выполняются соотношения (2) тогда и только тогда, когда для чисел M_0 , M_k , M_r имеет место неравенство (ниже $\phi_r(t) := l \cdot (r!)^{-1} \cdot (t+1)_+^r$)

$$M_0 \geq \frac{\|\phi_r\|}{\|\phi_{r-k}\|^{r/(r-k)}} M_k^{r/(r-k)} M_r^{-k/(r-k)}.$$

В [11] и независимо в [12] было получено обобщение этого результата на класс $(r-2)$ -кратно монотонных функций. Кроме того, в [13] было получено решение задачи Колмогорова для трех чисел и класса $L_{\infty, \infty}^{r, r}(\mathbb{R}_-)$ в случае $k_1 > 0$.

В случае $d > 3$ известны следующие результаты для классов m -кратно монотонных функций:

1. $X = L_{\infty, \infty}^{r, r-2}(\mathbb{R}_-)$ и $k_1 = 0 < k_2 < k_3 = r - 1, k_4 = r$ (см. [14]).
2. $X = L_{\infty, \infty}^{r, r}(\mathbb{R}_-)$ и $k_1 = 0 < k_2 < k_3 < k_4 = r$ (см. [13]).

Пусть заданы $d \in \mathbb{N}$ и целые числа $0 \leq k_1 < k_2 < \dots < k_d \leq r$. Положим $\mathbf{k} := (k_1, \dots, k_d)$. Для $i = 1, \dots, d$ положим $\mathbf{k}^i = (k_i, k_{i+1}, \dots, k_d)$ так, что $\mathbf{k}^1 = \mathbf{k}$. Множества положительных чисел $\{M_{k_1}, \dots, M_{k_d}\}$ и $\{M_{k_i}, \dots, M_{k_d}\}$ обозначим через $M_{\mathbf{k}}$ и $M_{\mathbf{k}^i}$ соответственно. Для заданных $\mathbf{k} := (k_1, \dots, k_d)$ и $x \in X$ положим

$$M_{\mathbf{k}}(x) := (\|x^{(k_1)}\|, \dots, \|x^{(k_d)}\|).$$

Определение 1. Назовем множество $M_{\mathbf{k}}$ **допустимым** для класса функций $X \subset L_{\infty, \infty}^r(G)$, если существует функция $x \in X$ такая, что $M_{\mathbf{k}}(x) = M_{\mathbf{k}}$. Семейство всех допустимых множеств $M_{\mathbf{k}}$ обозначим $A_d(X) = A_d(X, \mathbf{k})$.

Отметим, что во всех описанных выше случаях решение задачи Колмогорова можно трактовать следующим образом. Для класса функций X находится d -параметрическое семейство функций F (порождающее семейство) такое, что

$$A_d(X) = \{M_{\mathbf{k}}(x) : x \in F\}. \quad (3)$$

При этом естественно на множество F наложить требование минимальности, которое, например, может состоять в том, что для произвольного $x \in F$ множество $F \setminus \{x\}$ уже не является порождающим семейством.

Определение 2. Минимальное d -параметрическое семейство функций $F \subset X$ такое, что для заданного \mathbf{k} имеет место (3), будем называть порождающим для $A_d(X, \mathbf{k})$ и обозначать через $F_d(X, \mathbf{k})$.

Используя эти определения мы можем переформулировать задачу Колмогорова.

Задача Колмогорова. Для заданного класса функций $X \subset L_{\infty, \infty}^r(G)$ и фиксированных d и \mathbf{k} найти (или охарактеризовать) порождающее множество $F_d(X, \mathbf{k})$ для $A_d(X, \mathbf{k})$.

Упомянутый результат Колмогорова может быть записан в следующем виде:

$$F_3(L_{\infty, \infty}^r(\mathbb{R}), \mathbf{k}) = \{a\varphi_r(\lambda t) + C : a > 0, \lambda > 0, C \geq 0\},$$

а результат Оловянишникова — в виде

$$F_3(L_{\infty, \infty}^{r, r-1}(\mathbb{R}_-), \mathbf{k}) = F_3(L_{\infty, \infty}^{r, r}(\mathbb{R}_-), \mathbf{k}) = \{a\phi_r(\lambda t) + C : a > 0, \lambda > 0, C \geq 0\},$$

где $\mathbf{k} = (k_1 = 0, k_2 = k, k_3 = r)$.

Основные результаты. Нам понадобятся следующие определения.

Пусть заданы $r, s \in \mathbb{N}$, $a_1 > a_2 > \dots > a_s > 0$ и $l > 0$. Определим функцию, которую мы будем называть сплайном порядка r с узлами $-a_1 < -a_2 < \dots < -a_s < 0$, следующим образом:

$$\varphi(a_1, a_2, \dots, a_s, l; t) := \frac{l}{r!} \sum_{j=1}^s (-1)^{j+1} (t + a_j)_+^r.$$

Пусть $\Phi_{r, n} := \{\varphi(a_1, a_2, \dots, a_s, l; t) : s \in \mathbb{N}, s \leq n, a_1 > a_2 > \dots > a_s > 0, l > 0\}$ обозначает множество всех сплайнов порядка r с не более чем n узлами.

Пусть заданы $d \in \mathbb{N}$ и целые числа $0 \leq k_1 < k_2 < \dots < k_d \leq r$.

Определение 3. Допустимое множество $M_{\mathbf{k}} \in A_d$ является множеством **типа 1**, если существует сплайн $\varphi \in \Phi_{r,d-1} \setminus \Phi_{r,d-2}$ такой, что $M_{\mathbf{k}}(\varphi) = M_{\mathbf{k}}$. Семейство всех допустимых множеств $M_{\mathbf{k}}$ типа 1 мы будем обозначать A_d^1 .

Определение 4. Допустимое множество $M_{\mathbf{k}} \in A_d$ является множеством **типа 2**, если существует сплайн $\varphi \in \Phi_{r,d-2}$ такой, что $M_{\mathbf{k}}(\varphi) = M_{\mathbf{k}}$. Семейство всех допустимых множеств $M_{\mathbf{k}}$ типа 2 мы будем обозначать A_d^2 .

Определение 5. Допустимое множество $M_{\mathbf{k}} \in A_d$ с $k_1 = 0$ является множеством **типа 3**, если существует константа $C > 0$ и сплайн $\varphi \in \Phi_{r,d-1}$ такой, что $M_{\mathbf{k}}(\varphi + C) = M_{\mathbf{k}}$, и это множество не является множеством типа 1. Семейство всех допустимых множеств $M_{\mathbf{k}}$ типа 3 мы будем обозначать A_d^3 .

Теорема 1 (существование и экстремальные свойства сплайна). Пусть заданы $r, d \in \mathbb{N}$, $d \geq 3$, и целые числа $0 \leq k_1 < \dots < k_d \leq r$. Пусть также задана функция $x(t) \in L_{\infty, \infty}^{r,r}(\mathbb{R}_-)$. Существует сплайн $\varphi(t) = \varphi(a_1, a_2, \dots, a_s, l; t) \in \Phi_{r,d-1}$ и число $C \geq 0$ такие, что $M_{\mathbf{k}}(\varphi + C) = M_{\mathbf{k}}(x)$.

Кроме того, если $k_d = r$ и $k \in \mathbb{Z}_+$ таково, что для некоторого $i = 0, 1, \dots, d-1$ выполняются соотношения $k_i < k < k_{i+1}$ ($k_0 := -1$) и $x^{(k_i)} \neq \varphi^{(k_i)}$, то

$$(-1)^i \|x^{(k)}\| > (-1)^i \|\varphi^{(k)}\|,$$

а если $k_d < r$ и $x^{(k_1)} \neq \varphi^{(k_1)}$, то

$$\|x^{(r)}\| > \|\varphi^{(r)}\|.$$

Для заданного $M_{\mathbf{k}}$ сплайн $\varphi \in \Phi_{r,d-1}$ такой, что $M_{\mathbf{k}}(\varphi) = M_{\mathbf{k}}$, мы будем обозначать $\varphi(M_{\mathbf{k}}; t)$.

Теорема 2 (решение задачи Колмогорова в случае $k_d = r$). Пусть заданы $d \in \mathbb{N}$, $d \geq 3$, и целые числа $0 \leq k_1 < k_2 < \dots < k_d = r$.

$$\{M_{\mathbf{k}} \in A_d(L_{\infty, \infty}^{r,r}(\mathbb{R}_-))\}$$

\iff

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k}^2} \in A_{d-1}^1 \\ M_{k_1} \geq \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \end{array} \right\} \vee \left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k}^2} \in A_{d-1}^2 \\ k_1 > 0 \\ M_{k_1} = \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \end{array} \right\} \vee \left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k}^2} \in A_{d-1}^3 \\ k_1 = 0 \\ M_{k_1} \geq \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \end{array} \right\}.$$

Кроме того,

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k}^2} \in A_{d-1}^1 \\ M_{k_1} \geq \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k}} \in A_d^1, \text{ если } M_{k_1} > \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \\ M_{\mathbf{k}} \in A_d^2, \text{ если } M_{k_1} = \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \end{array} \right\},$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k}^2} \in A_{d-1}^2 \\ k_1 > 0 \\ M_{k_1} = \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \end{array} \right\} \implies \{M_{\mathbf{k}} \in A_d^2\},$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k}^2} \in A_{d-1}^3 \\ k_1 = 0 \\ M_{k_1} \geq \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} M_{\mathbf{k}} \in A_d^2, \text{ если } M_{k_1} = \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \\ M_{\mathbf{k}} \in A_d^3, \text{ если } M_{k_1} > \|\varphi^{(k_1)}(M_{\mathbf{k}^2})\| \end{array} \right\}.$$

Замечание. Легко видеть, что $\{M_{k_1}, M_{k_2}\} \in A_1^1$ для всех $0 \leq k_1 < k_2 \leq r$ и всех $M_{k_1}, M_{k_2} > 0$. Поэтому теорема 2 в случае $d = 3$ может быть переписана в следующем виде (см. [10, 13]): $(M_{k_1}, M_{k_2}, M_r) \in A_3(L_{\infty, \infty}^{r, r}(\mathbb{R}_-))$ тогда и только тогда, когда

$$M_{k_1} \geq \frac{(r - k_2)!^{(r-k_1)/(r-k_2)}}{(r - k_1)!} M_{k_2}^{(r-k_1)/(r-k_2)} M_r^{(k_1-k_2)/(r-k_2)}. \quad (4)$$

Теорема 3 (решение задачи Колмогорова в случае $k_d < r$). Пусть заданы $d \in \mathbb{N}$, $d \geq 3$, и целые числа $0 \leq k_1 < k_2 < \dots < k_d < r$. $M_{\mathbf{k}} \in A_d(L_{\infty, \infty}^{r, r}(\mathbb{R}_-))$ тогда и только тогда, когда $M_{\mathbf{k}^2} \in A_{d-1}(L_{\infty, \infty}^{r, r}(\mathbb{R}_-))$ и

$$M_{k_1} > \lim_{l \rightarrow \infty} \|\phi_l^{(k_1)}\|,$$

где сплайн $\phi_l \in \Phi_{r, d-1}$ таков, что $\|\phi_l^{(k_i)}\| = M_{k_i}$, $i = 2, \dots, d$, и $\|\phi_l^{(r)}\| = l$ (который существует для всех $l \geq \|\varphi^{(r)}(M_{\mathbf{k}^2})\|$).

Теорема 4 (переформулированное решение задачи Колмогорова). Пусть заданы $d \in \mathbb{N}$, $d \geq 3$, и вектор $\mathbf{k} := (k_1, \dots, k_d)$ с $0 \leq k_1 < k_2 < \dots < k_d \leq r$. Тогда в случае $k_d = r$

$$F_d(L_{\infty, \infty}^{r, r}(\mathbb{R}_-), \mathbf{k}) = \{\Phi_{r, d-1} \setminus \Phi_{r, d-2}\} \cup \{\varphi + C : \varphi \in \Phi_{r, d-2}, C \geq 0\},$$

а в случае $k_d < r$

$$F_d(L_{\infty, \infty}^{r, r}(\mathbb{R}_-), \mathbf{k}) = \Phi_{r, d-1} \setminus \Phi_{r, d-2}.$$

1. Колмогоров А. Н. О неравенствах между верхними гранями последовательных производных функции на бесконечном интервале // Избр. тр. Математика, механика. – Москва: Наука, 1985. – С. 252–263.
2. Бабенко В. Ф., Корнейчук Н. П., Кофанов В. А., Пичугов С. А. Неравенства для производных и их приложения // Киев: Наук. думка, 2003. – 590 с.
3. Schoenberg I. J., Cavaretta A. Solution of Landau's problem, concerning higher derivatives on half line // Proc. of Conf. on Approximation theory. – Varna, 1970. – P. 297–308.
4. Родов А. М. Зависимости между верхними гранями производных функций действительного переменного // Изв. АН СССР. Сер. матем. – 1946. – **10**, № 3. – С. 257–270.
5. Дзядык В. К., Дубовиц В. А. О проблеме А. Н. Колмогорова о зависимостях между верхними гранями производных вещественных функций, заданных на всей оси // Укр. мат. журн. – 1975. – **27**, № 3. – С. 291–299.
6. Бабенко В. Ф., Коваленко О. В. О зависимости между нормой функции и нормами ее производных порядка k , $r - 2$ и r , $0 < k < r - 2$ // Там же. – 2012. – **64**, № 5. – С. 597–603.
7. Родов А. М. Достаточные условия существования функции действительного переменного с заданными верхними гранями модулей самой функции и ее пяти последовательных производных // Уч. зап. БГУ. Сер. физ.-мат. – 1954. – **16**. – С. 65–72.
8. Дзядык В. К., Дубовиц В. А. К проблеме А. Н. Колмогорова о зависимостях между верхними гранями производных вещественных функций, заданных на всей оси // Укр. мат. журн. – 1974. – **26**, № 3. – С. 300–317.
9. Babenko V. F., Britvin Y. E. On Kolmogorov's problem about existence of a function with given norms of its derivatives // East J. Approx. – 2002. – **8**, No 1. – P. 95–100.
10. Оловянишников В. М. К вопросу о неравенствах между верхними гранями последовательных производных на полупрямой // Успехи мат. наук. – 1951. – **6**, вып. 2 (42). – С. 167–170.
11. Субботин Ю. Н., Черных Н. И. Неравенства для производных монотонных функций // Приближение функций. Теорет. и прикл. аспекты: Сб. ст., посвящ. памяти проф. А. В. Ефимова. – Москва: МИЭТ, 2003. – С. 199–211.
12. Babenko V., Babenko Yu. The Kolmogorov inequalities for multiply monotone functions defined on a half-line // East J. Approx. – 2005. – **11**, No 2. – P. 169–186.

13. Babenko V., Babenko Yu. On the Kolmogorov's problem for the upper bounds of four consecutive derivatives of a multiply monotone function // Constr. Approx. – 2007. – **26**, No 1. – P. 83–92.
14. Ятцелев М. Л. Неравенство между четырьмя верхними гранями последовательных производных на полупрямой // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Математика. – 1998. – **4**. – С. 106–111.

Днепропетровский национальный университет
им. Олесь Гончара
Университет Кеннесоу, США

Поступило в редакцию 09.04.2013

В. Ф. Бабенко, Ю. В. Бабенко, О. В. Коваленко

Задача Колмогорова на класі кратно монотонних функцій

Отримано необхідні та достатні умови на систему додатних чисел $M_{k_1}, M_{k_2}, \dots, M_{k_d}$, $0 \leq k_1 < \dots < k_d \leq r$, для того, щоб гарантувати існування r -кратно монотонної функції такої, що $\|x^{(k_i)}\|_\infty = M_{k_i}$, $i = 1, 2, \dots, d$.

V. F. Babenko, Yu. V. Babenko, O. V. Kovalenko

Kolmogorov problem on a class of multiply monotone functions

Necessary and sufficient conditions for a system of positive numbers $M_{k_1}, M_{k_2}, \dots, M_{k_d}$, $0 \leq k_1 < \dots < k_d \leq r$, to guarantee the existence of a multiply monotone function such that $\|x^{(k_i)}\|_\infty = M_{k_i}$, $i = 1, 2, \dots, d$ are found.

А. К. Бахтин, А. Л. Таргонский

Экстремальные задачи для частично неналегающих областей со свободными полюсами*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Трохимчуком)**Решен ряд задач об экстремальном разбиении комплексной плоскости со свободными полюсами на лучевых системах точек. Эти результаты распространяют некоторые известные на более широкие классы областей, допускающих частичное налегание.*

Экстремальные задачи о неналегающих областях составляют известное направление геометрической теории функций комплексного переменного. Исследованию этого направления посвящено множество работ (см., например, [1–15]). В работе А. К. Бахтина [1, с. 95] было получено решение одной достаточно общей экстремальной задачи о неналегающих областях со свободными полюсами на (n, m) -лучевой системе точек. В данной работе этот результат распространяется на области, допускающие частичное налегание.

Пусть \mathbb{N} , \mathbb{R} — множества натуральных и вещественных чисел соответственно, \mathbb{C} — плоскость комплексных чисел, $\overline{\mathbb{C}} = \mathbb{C} \cup \{\infty\}$ — ее одноточечная компактификация или сфера Римана, $\mathbb{R}_+ = (0, \infty)$.

Для фиксированных чисел $n, m \in \mathbb{N}$ систему точек

$$A_{n,m} = \{a_{k,p} \in \mathbb{C} : k = \overline{1, n}, p = \overline{1, m}\},$$

назовем (n, m) -лучевой системой точек, если при всех $k = \overline{1, n}$, $p = \overline{1, m}$ выполняются соотношения

$$\begin{aligned} 0 < |a_{k,1}| < \dots < |a_{k,m}| < \infty; \\ \arg a_{k,1} = \arg a_{k,2} = \dots = \arg a_{k,m} =: \theta_k; \\ 0 = \theta_1 < \theta_2 < \dots < \theta_n < \theta_{n+1} := 2\pi. \end{aligned} \tag{1}$$

Для таких систем точек рассмотрим следующие величины:

$$\alpha_k = \frac{1}{\pi}[\theta_{k+1} - \theta_k], \quad k = \overline{1, n}, \quad \alpha_{n+1} := \alpha_1, \quad \alpha_0 := \alpha_n, \quad \sum_{k=1}^n \alpha_k = 2.$$

Если $m = 1$, получаем n -лучевую систему точек, которую будем обозначать A_n (см. [1–5]).

Рассмотрим систему угловых областей:

$$P_k = \{w \in \mathbb{C} : \theta_k < \arg w < \theta_{k+1}\}, \quad k = \overline{1, n}.$$

Далее будем пользоваться обозначениями, принятыми в работе [1].

Для произвольной (n, m) -лучевой системы и фиксированного $R \in \mathbb{R}_+$ рассмотрим “управляющий” функционал

$$M_R := M_R(A_{n,m}) := \prod_{k=1}^n \prod_{p=1}^m \left[\chi \left(\left| \frac{a_{k,p}}{R} \right|^{1/\alpha_k} \right) \chi \left(\left| \frac{a_{k,p}}{R} \right|^{1/\alpha_{k-1}} \right) \right]^{1/2} |a_{k,p}|,$$

где $\chi(t) = \frac{1}{2} \left(t + \frac{1}{t} \right)$, $t \in \mathbb{R}_+$.

На n -лучевой системе точек A_n рассмотрим следующий “управляющий” функционал:

$$L(A_n) := \prod_{k=1}^n \chi \left(\left| \frac{a_{k+1}}{a_k} \right|^{1/(2\alpha_k)} \right) \cdot |a_k|.$$

Если T_n — произвольный набор из n различных точек единичной окружности и $\partial U \setminus T_n$, где $\partial U = \{z: |z| = 1\}$, состоит из объединения n непересекающихся дуг с длинами $\gamma_1 = \sigma_1\pi, \dots, \gamma_n = \sigma_n\pi$, то

$$\mu(T_n) := \prod_{k=1}^n \sigma_k.$$

При каждом $k = \overline{1, n}$ обозначим через $z_k(w)$ ту ветвь многозначной аналитической функции $\zeta(w) = -i(e^{-i\theta_k w})^{1/\alpha_k}$, которая реализует однолистное и конформное отображение области P_k на правую полуплоскость $\operatorname{Re} z > 0$, при этом луч $\arg w = (\theta_k + \theta_{k+1})/2$ преобразуется в положительную действительную полуось. Тогда функция

$$\zeta_k^{(R)}(w) := \frac{R^{1/\alpha_k} - z_k(w)}{R^{1/\alpha_k} + z_k(w)}$$

однолистно и конформно отображает область P_k на единичный круг $U = \{z: |z| < 1\}$, $k = \overline{1, n}$. Обозначим $\omega_{k,p}^{(1)}(R) := \zeta_k^{(R)}(a_{k,p})$, $\omega_{k,p}^{(2)}(R) := \zeta_k^{(R)}(a_{k+1,p})$, $a_{n+1,p} := a_{1,p}$, $\omega_{0,p}^{(2)}(R) := \omega_{n,p}^{(2)}(R)$ ($k = \overline{1, n}$, $p = \overline{1, m}$). При всех $k = \overline{1, n}$ множество $\{\omega_{k,p}^{(1)}(R)\}_{p=1}^m \cup \{\omega_{k,p}^{(2)}(R)\}_{p=1}^m$ состоит из $2m$ различных точек на $\partial U_R := \{z: |z| = R\}$. Тогда пусть

$$\mu_k(R) := \mu \left(\{\omega_{k,p}^{(1)}(R)\}_{p=1}^m \cup \{\omega_{k,p}^{(2)}(R)\}_{p=1}^m \right), \quad k = \overline{1, n}.$$

Пусть D , $D \subset \overline{C}$ — произвольное открытое множество и $w = a \in D$, тогда $D(a)$ обозначает связную компоненту D , содержащую a . Для произвольной (n, m) -лучевой системы $A_{n,m} = \{a_{k,p}\}$ и открытого множества D , $A_{n,m} \subset D$ обозначим $D_k(a_{p,s})$ связную компоненту множества $D(a_{p,s}) \cap \overline{P_k}$, содержащую точку $a_{p,s}$, $k = \overline{1, n}$, $p = k, k+1$, $s = \overline{1, m}$, $a_{n+1,s} := a_{1,s}$.

Будем говорить, что открытое множество D , $A_{n,m} \subset D$ удовлетворяет условию неналегания относительно заданной (n, m) -лучевой системы $A_{n,m}$, если

$$D_k(a_{p,l}) \cap D_k(a_{q,s}) = \emptyset \tag{2}$$

при каждом фиксированном $k = \overline{1, n}$ и для всех различных точек $a_{p,l}$ и $a_{q,s}$, принадлежащих $\overline{P_k}$.

Систему областей $\{B_{k,p}\}$, $k = \overline{1, n}$, $p = \overline{1, m}$, назовем системой частично неналегающих областей, если

$$D := \bigcup_{k=1}^n \bigcup_{p=1}^m B_{k,p} \quad (3)$$

является открытым множеством, удовлетворяющим условию (2).

Обозначим через $r(B; a)$ внутренний радиус области $B \subset \overline{\mathbb{C}}$ относительно точки $a \in B$ (см. [6–9]).

Предметом изучения нашей работы являются следующая задача.

Задача. Пусть $n, m \in \mathbb{N}$, $n \geq 2$. Определить максимум величины

$$\prod_{k=1}^n \prod_{p=1}^m r(B_{k,p}; a_{k,p}),$$

где $A_{n,m} = \{a_{k,p}\}$ — любая (n, m) -лучевая система точек вида (1), а $\{B_{k,p}\}$ — произвольный набор частично неналегающих областей вида (3), $a_{k,p} \in B_{k,p} \subset \overline{\mathbb{C}}$, и описать все экстремали ($k = \overline{1, n}$, $p = \overline{1, m}$).

Такого рода задачи для открытого множества, удовлетворяющего условию (2), решены в работе [1].

Теорема 1. Пусть $R \in \mathbb{R}_+$, $n, m \in \mathbb{N}$, $n \geq 2$. Тогда для произвольной (n, m) -лучевой системы точек вида (1) и любого набора частично неналегающих областей $\{B_{k,p}\}$, $a_{k,p} \in B_{k,p} \subset \overline{\mathbb{C}}$ справедливо неравенство

$$\prod_{k=1}^n \prod_{p=1}^m r(B_{k,p}; a_{k,p}) \leq 2^{nm} \left(\prod_{k=1}^n \alpha_k \right)^m \left(\prod_{k=1}^n \mu_k(R) \right)^{1/2} M_R(A_{n,m}).$$

Знак равенства в этом неравенстве достигается, когда точки $\{a_{k,p}\}$ и области $\{B_{k,p}\}$, $k = \overline{1, n}$, $p = \overline{1, m}$ являются соответственно полюсами и круговыми областями квадратичного дифференциала

$$Q(w)dw^2 = - \frac{w^{n-2}(R^n + w^n)^{2m-2}}{((R^{n/2} - iw^{n/2})^{2m} + (R^{n/2} + iw^{n/2})^{2m})^2} dw^2.$$

При $m = 1$ можно получить более сильный результат.

Теорема 2. Пусть $R \in \mathbb{R}_+$, $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Тогда для произвольной n -лучевой системы точек $A_n = \{a_k\}_{k=1}^n$ такой, что $(A_n) = R^n$, и любого набора частично неналегающих областей $\{B_k\}_{k=1}^n$, $a_k \in B_k \subset \overline{\mathbb{C}}$, $k = \overline{1, n}$, справедливо неравенство

$$\prod_{k=1}^n r(B_k; a_k) \leq 2^n \left(\prod_{k=1}^n \alpha_k \right) L(A_n).$$

Знак равенства в этом неравенстве достигается, когда точки $\{a_k\}_{k=1}^n$ и области $\{B_k\}_{k=1}^n$ являются соответственно полюсами и круговыми областями квадратичного дифференциала

$$Q(w)dw^2 = - \frac{w^{n-2}}{(w^n - R^n)^2} dw^2. \quad (4)$$

Как следствия теоремы 2 получаем следующие результаты.

Следствие 1. Пусть $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Тогда для произвольной n -лучевой системы точек $A_n = \{a_k\}_{k=1}^n$ такой, что $L(A_n) = 1$, и любого набора частично неналегающих областей $\{B_k\}_{k=1}^n$, $a_k \in B_k \subset \overline{\mathbb{C}}$, $k = \overline{1, n}$, справедливо неравенство

$$\prod_{k=1}^n r(B_k; a_k) \leq 2^n \prod_{k=1}^n \alpha_k. \quad (5)$$

Знак равенства в этом неравенстве достигается, когда точки $\{a_k\}_{k=1}^n$ и области $\{B_k\}_{k=1}^n$ являются соответственно полосами и круговыми областями квадратичного дифференциала

$$Q(w)dw^2 = -\frac{w^{n-2}}{(w^n - 1)^2}dw^2.$$

Следствие 2 [1]. Пусть $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Тогда для произвольной n -лучевой системы точек $A_n = \{a_k\}_{k=1}^n$ такой, что $L(A_n) = 1$, и любого набора попарно неналегающих областей $\{B_k\}_{k=1}^n$, $a_k \in B_k \subset \overline{\mathbb{C}}$, $k = \overline{1, n}$, справедливо неравенство (5). Знак равенства в этом неравенстве достигается при условиях следствия 1.

Следствие 3 [6–8]. Пусть $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Тогда для произвольной n -лучевой системы точек $A_n = \{a_k\}_{k=1}^n$, $|a_k| = 1$, $k = \overline{1, n}$, и любого набора попарно неналегающих областей $\{B_k\}_{k=1}^n$, $a_k \in B_k \subset \overline{\mathbb{C}}$, $k = \overline{1, n}$, справедливо неравенство (5). Знак равенства в этом неравенстве достигается при условиях следствия 1.

Следствие 4. Пусть $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Тогда для произвольной n -лучевой системы точек $A_n = \{a_k\}_{k=1}^n$ такой, что $L(A_n) = 1$, и любого набора частично неналегающих областей $\{B_k\}_{k=1}^n$, $a_k \in B_k \subset \overline{\mathbb{C}}$, $k = \overline{1, n}$, справедливо неравенство

$$\prod_{k=1}^n r(B_k; a_k) \leq \left(\frac{4}{n}\right)^n. \quad (6)$$

Знак равенства в этом неравенстве достигается при условиях следствия 1.

Следствие 5 [1]. Пусть $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Тогда для произвольной n -лучевой системы точек $A_n = \{a_k\}_{k=1}^n$ такой, что $L(A_n) = 1$, и любого набора попарно неналегающих областей $\{B_k\}_{k=1}^n$, $a_k \in B_k \subset \overline{\mathbb{C}}$, $k = \overline{1, n}$, справедливо неравенство (6). Знак равенства в этом неравенстве достигается при условиях следствия 1.

Следствие 6 [6–8]. Пусть $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Тогда для произвольной n -лучевой системы точек $A_n = \{a_k\}_{k=1}^n$, $|a_k| = 1$, $k = \overline{1, n}$, и любого набора попарно неналегающих областей $\{B_k\}_{k=1}^n$, $a_k \in B_k \subset \overline{\mathbb{C}}$, $k = \overline{1, n}$, справедливо неравенство (6). Знак равенства в этом неравенстве достигается при условиях следствия 1.

Следствие 7. Пусть $R \in \mathbb{R}_+$, $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Тогда для произвольной n -лучевой системы точек $A_n = \{a_k\}_{k=1}^n$ такой, что $L(A_n) = R^n$, и любого набора частично неналегающих областей $\{B_k\}_{k=1}^n$, $a_k \in B_k \subset \overline{\mathbb{C}}$, $k = \overline{1, n}$, справедливо неравенство

$$\prod_{k=1}^n r(B_k; a_k) \leq \left(\frac{4R}{n}\right)^n.$$

Знак равенства в этом неравенстве достигается, когда точки $\{a_k\}_{k=1}^n$ и области $\{B_k\}_{k=1}^n$ являются соответственно полосами и круговыми областями квадратичного дифференциала (4).

Доказательство теоремы 1. Согласно определению системы частично неналегающих областей, соотношением (3) введено открытое множество D , удовлетворяющее (2). Отсюда имеем

$$B_{k,p} \subset D, \quad k = \overline{1, n}, \quad p = \overline{1, m}. \quad (7)$$

Пользуясь результатами работ [6, 7, 9], из (7) получаем

$$r(B_{k,p}, a_{k,p}) \leq r(D, a_{k,p}), \quad k = \overline{1, n}, \quad p = \overline{1, m}. \quad (8)$$

Перемножая неравенства (8), окончательно делаем вывод, что

$$\prod_{k=1}^n \prod_{p=1}^m r(B_{k,p}; a_{k,p}) \leq \prod_{k=1}^n \prod_{p=1}^m r(D; a_{k,p}).$$

Далее, используя теорему 3.1.3 [1], получаем окончательный результат. Теорема доказана.

Доказательство теоремы 2 проводится подобно доказательству теоремы 1.

1. *Бахтин А. К., Бахтина Г. П., Зелинский Ю. Б.* Тополого-алгебраические структуры и геометрические методы в комплексном анализе // Праці Ін-ту математики НАН України. – Київ. – 2008. – Т. 73. – 308 с.
2. *Бахтін О. К.* Нерівності для внутрішніх радіусів неперетинних областей та відкритих множин // Укр. мат. журн. – 2009. – **61**, № 5. – С. 596–610.
3. *Дубинин В. Н.* О квадратичных формах, порожденных функциями Грина и Робена // Мат. сб. – 2009. – **200**, № 10. – С. 25–38.
4. *Бахтин А. К., Таргонский А. Л.* Экстремальные задачи и квадратичные дифференциалы // Нелінійні коливання. – 2005. – **8**, № 3. – С. 298–303.
5. *Таргонский А. Л.* Экстремальные задачи о частично неналегающих областях на римановой сфере // Доп. НАН України. – 2008. – № 9. – С. 31–36.
6. *Дубинин В. Н.* Разделяющее преобразование областей и задачи об экстремальном разбиении // Зап. науч. семинаров Ленингр. отд. Мат. ин-та АН СССР. – 1988. – **168**. – С. 48–66.
7. *Дубинин В. Н.* Метод симметризации в геометрической теории функций комплексного переменного // Успехи мат. наук. – 1994. – **49**, № 1(295). – С. 3–76.
8. *Дубинин В. Н.* Асимптотика модуля вырождающегося конденсатора и некоторые ее применения // Зап. науч. семинаров Ст.-Петербург. отд. Мат. ин-та АН. – 1997. – **237**. – С. 56–73.
9. *Хейман В. К.* Многолистные функции. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1960. – 180 с.
10. *Лаврентьев М. А.* К теории конформных отображений // Тр. Физ.-мат. ин-та АН СССР. – 1934. – **5**. – С. 159–245.
11. *Голузин Г. М.* Геометрическая теория функций комплексного переменного. – Москва: Наука, 1966. – 628 с.
12. *Бахтина Г. П.* Вариационные методы и квадратичные дифференциалы в задачах о неналегающих областях: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Киев, 1975. – 11 с.
13. *Кузьмина Г. В.* Задачи об экстремальном разбиении римановой сферы // Зап. науч. семинаров Ст.-Петербург. отд. Мат. ин-та АН. – 2001. – **276**. – С. 253–275.
14. *Емельянов Е. Г.* К задаче о максимуме произведения степеней конформных радиусов неналегающих областей // Там же. – 2002. – **286**. – С. 103–114.
15. *Дженкинс Дж. А.* Однолистные функции и конформные отображения. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. – 256 с.

О. К. Бахтін, А. Л. Таргонський

Екстремальні задачі для частково неперетинних областей з вільними полюсами

Розв'язано низку задач про екстремальне розбиття комплексної площини з вільними полюсами на променевій системі точок. Ці результати поширюють деякі відомі на більш широкі класи областей, які допускають часткове налягання.

A. K. Bakhtin, A. L. Targonskii

Extremal problems for partially non-overlapping domains with free poles

We solved several problems on extremal subdivision of complex plane with free poles on the raywise system of points. These results generalized some famous ones on a wider class of domains, which satisfy some conditions of overlapping.

Д. В. Болотов

О вложениях S^2 в E^4

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

Доказано, что для любой гладко вложенной сферы S^2 в евклидово пространство E^4 всегда найдется точка такая, что любая двумерная плоскость, проходящая через эту точку, пересекает сферу S^2 .

Целью данной работы является доказательство следующего результата.

Теорема 1. Пусть $S^2 \subset E^4$ — двумерная сфера, S^2 — гладко вложенная в евклидово четырехмерное пространство. Тогда найдется такая точка $x \in E^4$, что любая двумерная плоскость, проходящая через x , пересекает S^2 .

Доказательство. Сфера S^2 лежит в некотором шаре B^4 , граница которого S^3 касается сферы S^2 . Пусть $p \in S^3 \cap S^2$. Введем в E^4 евклидовы координаты $\{x^i, i = 1, \dots, 4\}$ так, что точка p является началом координат, а координатный репер $\{e^i, i = 1, \dots, 4\}$ обладает тем свойством, что $\{e^1, e^2\}$ определяет базис касательной плоскости сферы S^2 в точке p , а e^3 ортогонален касательной плоскости к S^3 в точке p . Тогда в некоторой окрестности U_p точки p сфера S^2 задается системой

$$\begin{cases} x^3 = f(x^1, x^2), \\ x^4 = g(x^1, x^2), \end{cases}$$

где f — выпуклая функция. Это означает, что множество $\gamma_\varepsilon: f = \varepsilon$ определяет выпуклую кривую в трехмерной плоскости $\Pi: x^4 = 0$. Пусть Π_ε — трехмерная плоскость $x^3 = \varepsilon$. Если ε достаточно мало, то кривая $\gamma = S^2 \cap \Pi_\varepsilon$ на сфере S^2 принадлежит U_p и однозначно проектируется в γ_ε при ортогональной проекции $E^4 \rightarrow \Pi$. Кроме того, γ лежит на цилиндре $f = \varepsilon$, который ограничивает выпуклое множество в Π_ε . Отсюда следует, что γ лежит на границе своей выпуклой оболочки $L_\gamma \subset \Pi_\varepsilon$.

Теперь будем рассуждать от противного. Предположим, что через всякую точку $x \in E^4 \setminus S^2$ проходит двумерная плоскость π_x такая, что

$$\pi_x \cap S^2 = \emptyset. \quad (*)$$

Рассмотрим два случая.

Случай 1. Предположим, что γ — плоская кривая, лежащая в некоторой двумерной плоскости $\alpha \subset \Pi_\varepsilon$. Тогда L_γ гомеоморфно двумерному диску и для всякой точки $x \in \text{int } L_\gamma$ пересечение $\pi_x \cap \Pi_\varepsilon$ есть прямая l_x , которая пересекает диск L_γ в одной точке x , где π_x удовлетворяет (*). В противном случае $\pi_x \cap \Pi_\varepsilon$ пересекает γ , что невозможно по предположению. Это означает, что γ представляет нетривиальный элемент фундаментальной группы $\pi_1(E^4 \setminus \pi_x)$, так как косая проекция $p: E^4 \rightarrow \alpha$, параллельная π_x , оставляет неподвижными точки α , и является деформационной ретракцией $E^4 \setminus \pi_x$ на $\alpha \setminus x$, а значит, индуцирует

изоморфизм фундаментальных групп. Однако ясно, что γ является представителем образующей группы $\pi_1(\alpha \setminus x) = \mathbb{Z}$. С другой стороны, γ стягивается по сфере $S^2 \subset \pi_1(E^4 \setminus \pi_x)$ в точку, так как сфера односвязна. Получаем противоречие.

Случай 2. Предположим, что γ — пространственная кривая, лежащая в трехмерной плоскости Π_ε . Тогда L_γ гомеоморфно трехмерному шару B и для всякой точки $x \in \text{int } L_\gamma$ пересечение $\pi_x \cap \Pi_\varepsilon$ есть прямая l_x , которая пересекает граничную сферу $S := \partial L_\gamma$ в двух точках. Заметим, что $\pi_x \cap \Pi_\varepsilon$ не может быть плоскостью, так как всякая плоскость, проходящая через x должна пересекать γ . Кривая γ разделяет сферу S на два диска D_1, D_2 . Допустим $\#(l_x \cap D_i) = 1$. Диск D_1 вместе с одним из дисков, на которые γ разбивает сферу S^2 , образуют многообразие S' , также гомеоморфное сфере. Мы можем считать, что l_x пересекает D_1 в гладкой точке y , если надо немного пошевелив π_x . Напомним, что гладкой точкой границы выпуклого множества называется точка границы, в которой имеется единственная опорная плоскость. Заметим, что почти все точки границы выпуклого множества гладкие [1]. Заменим S' гладким многообразием S'' , аппроксимируя S' вне некоторого конуса с центром в y и осью l_x . Тогда S'' пересекает π_x трансверсально в единственной точке y . Теперь рассмотрим одноточечную компактификацию E^4 , гомеоморфную S^4 . При этом плоскость π_x компактифицируется в сферу $S''' \subset S^4$. По построению S'' и S''' пересекаются трансверсально в единственной точке. Напомним, что класс Тома ориентируемого p -мерного векторного расслоения E над гладким многообразием R — это кохомологический класс $\Phi(E) \in H_{DR}^p(E)$, ограничение которого на каждый слой F есть образующая старших кохомологий с компактными носителями $H_c^p(F)$ слоя F [2, § 6, с. 76]. Как известно, класс Тома $\Phi(NR) \in H_{DR}^p(M)$ нормального расслоения NR к замкнутому ориентируемому подмногообразию R коразмерности p ориентируемого многообразия M является двойственным по Пуанкаре к R [2, § 6, с. 76]. Заметим, что NR естественно отождествляется с трубчатой окрестностью R [2, § 6, с. 77]. А если подмногообразия R и S пересекаются трансверсально в том смысле, что для любой точки пересечения $x \in R \cap S$ имеем $T_x R + T_x S = T_x M$, то $\Phi(N_{R \cap S}) = \Phi(N_R \oplus N_S) = \Phi(N_R) \wedge \Phi(N_S)$ [2, § 6, с. 80]. В нашем случае имеем $0 \neq \Phi(N_{S'' \cap S'''}) = \Phi(N_{S''}) \wedge \Phi(N_{S'''})$, так как двойственный по Пуанкаре класс к точке в ориентируемом многообразии не нулевой и, более того, является образующей в старших кохомологиях $H_c^n(M)$ (см. [2, § 6]). Однако классы $\Phi(N_{S''})$ и $\Phi(N_{S'''})$ нулевые, так как они принадлежат тривиальной группе $H_{DR}^2(S^4)$. Мы получаем противоречие, а значит, предположение, что $\#(l_x \cap D_i) = 1$, неверно. Поэтому либо $\#(l_x \cap D_i) = 0$, либо $\#(l_x \cap D_i) = 2$.

Пусть $x \in D_1, y \in D_2$ — гладкие точки границы S выпуклого тела L_γ , а π_x и π_y — плоскости, удовлетворяющие (*). Так как x и y принадлежат L_γ , пересечения $\Pi_\varepsilon \cap \pi_x$ и $\Pi_\varepsilon \cap \pi_y$ должны быть прямыми, которые мы обозначим l_x и l_y соответственно. Если l_x и l_y оказались лежащими в опорных плоскостях T_x и T_y для L_γ , то, сколь угодно мало пошевелив π_x и π_y , найдем плоскости π'_x и π'_y , по-прежнему удовлетворяющие (*) и пересекающие Π_ε по прямым l'_x и l'_y так, что $l'_x \cap T_x = x$ и $l'_y \cap T_y = y$. Так как T_x и T_y являются касательными конусами в x и y соответственно, то l'_x и l'_y имеют непустое пересечение с $\text{int } L_\gamma$. Пусть I — отрезок, соединяющий точки $x_1 \in l'_x \cap \text{int } L_\gamma$ и $x_2 \in l'_y \cap \text{int } L_\gamma$. Представим I в виде дизъюнктного объединения $I = C_1 \cup C_2$, где C_i определяются следующим образом: $x \in C_i$, если существует плоскость π_x , удовлетворяющая (*), такая, что $l_x \cap S \subset D_i$. Так как по построению $C_i \neq \emptyset$ и, кроме того, C_i являются открытыми множествами, а отрезок I связан, то существует точка $x \in C_1 \cap C_2$. Пусть π_1, π_2 — плоскости, удовлетворяющие (*), такие, что $\pi_1 \cap \pi_2 = x$ и пересекающие Π_ε по прямым l_1, l_2 соответственно, таким, что $l_i \cap S \subset D_i$.

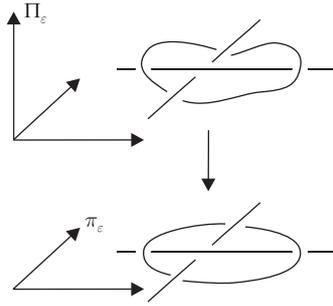


Рис. 1

Определим плоскость $\pi_\varepsilon := \Pi_\varepsilon \cap \Pi$

$$\begin{cases} x^3 = \varepsilon, \\ x^4 = 0. \end{cases}$$

Заметим, что плоскость π_{12} , натянутая на l_1, l_2 , пересекает γ минимум в четырех точках. А так как кривая γ однозначно проецируется в выпуклую кривую γ_ε относительно ортогональной проекции $r: \Pi_\varepsilon \rightarrow \pi_\varepsilon$, образ $r(\pi_{12})$ не может вырождаться в прямую, поскольку прямая пересекает выпуклую кривую максимум в двух точках. Пусть \bar{n} — нормаль к π_ε , \bar{x} — радиус-вектор точки x , а \bar{v}_1 — направляющий вектор прямой l_1 . Рассмотрим семейство плоскостей π_1^t , проходящих через некоторую точку $x_1 \in \pi_1 \setminus l_1$ с радиусом-вектором \bar{x}_1 параллельно векторам $\bar{x} + t\bar{n} - \bar{x}_1$ и \bar{v}_1 . При $t = 0$ мы имеем исходную плоскость π_1 , а при малых t мы добьемся того, что π_1^t и π_2 по-прежнему удовлетворяют (*), находятся в общем положении, а $\pi_1^t \cap \Pi_\varepsilon$ и $\pi_2 \cap \Pi_\varepsilon$ есть непересекающиеся прямые $l_1^t \subset \Pi_\varepsilon$ и $l_2 \subset \Pi_\varepsilon$ такие, что $\#(l_1^t \cap D_1) = \#(l_2 \cap D_2) = 2$. В зависимости от знака t одна из прямых l_1 или l_2 проходит выше относительно проекции на плоскость π_ε . Предположим, при $t > 0$ реализуется случай, показанный на рис. 1.

Заметим, что пространство $\Pi_\varepsilon \setminus (l_1^t \cup l_2)$ гомотопически эквивалентно евклидовой плоскости без двух точек. Чтобы построить соответствующую гомотопию, мы сначала должны гомеоморфно отобразить Π_ε в себя так, чтобы прямые стали параллельны, а затем продеформировать образ $\Pi_\varepsilon \setminus (l_1^t \cup l_2)$ на ортогональную прямую плоскость с двумя выколотыми точками. Детали мы опустим. Поэтому фундаментальная группа $\Pi_\varepsilon \setminus (l_1^t \cup l_2)$ совпадает с фундаментальной группой плоскости без двух точек и равна свободной группе с двумя образующими. То есть

$$\pi_1(\Pi_\varepsilon \setminus (l_1^t \cup l_2)) = \mathbb{Z} * \mathbb{Z}.$$

Пусть γ_a, γ_b — замкнутые кривые, представляющие образующие a, b фундаментальной группы $\pi_1(\Pi_\varepsilon \setminus (l_1^t \cup l_2))$.

Рассмотрим случай $t > 0$. В этом случае $\gamma \simeq \gamma_a \circ \gamma'_a$, а $\gamma'_a \simeq \gamma_b \circ \gamma_a^{-1} \circ \gamma_b^{-1}$ (рис. 2). То есть γ представляет нетривиальный элемент $aba^{-1}b^{-1}$ фундаментальной группы $\pi_1(\Pi_\varepsilon \setminus (l_1^t \cup l_2))$.

Положим $E_+^4 = \{(x^1, \dots, x^4): x^3 \geq \varepsilon\}$ и $E_-^4 = \{(x^1, \dots, x^4): x^3 \leq \varepsilon\}$. Заметим, что кривые $\Pi_\varepsilon \cap S^2$ связны и стягиваются к точке $\Pi_0 \cap S^2$ при $\varepsilon \rightarrow 0$. Это означает, что один из дисков, на которые кривая γ разбивает S^2 , лежит в E_-^4 , а другой диск лежит в E_+^4 . Вспомним, что плоскости π_1^t и π_2 находятся в общем положении и имеют единственную точку пересечения, которую мы обозначим z . Пусть $z \in E_-^4$. Так как ретракция

$$r: E_+^4 \setminus (\pi_1^t \cup \pi_2) \rightarrow \Pi_\varepsilon \setminus (l_1^t \cup l_2),$$

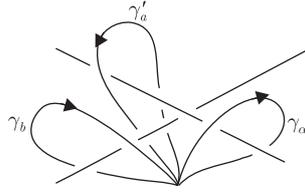


Рис. 2

сопоставляющая точке $e \in E_+^4$ пересечение прямой l_e , проходящей через точки e и z , с плоскостью Π_e , является деформационной ретракцией, то γ представляет нетривиальный элемент группы

$$\pi_1(E_+^4 \setminus (\pi_1^t \cup \pi_2)).$$

Но, как отмечалось выше, один из дисков, на которые γ разбивает сферу S^2 , лежит в E_+^4 . А так как по построению $S^2 \cap (\pi_1^t \cup \pi_2) = \emptyset$, то $[\gamma] = 0$ в $\pi_1(E_+^4 \setminus (\pi_1^t \cup \pi_2))$. Мы пришли к противоречию. Случай, когда $z \in E_+^4$ рассматривается аналогично и также приводит к противоречию. Значит, предположение о том, что через каждую точку $x \in E^4$ вне S^2 проходит плоскость π_x такая, что $\pi_x \cap S^2 = \emptyset$, неверно, и теорема доказана.

Замечание 1. Можно показать, что для двумерного тора данная теорема уже не верна. Примером является стандартный тор Клиффорда $T^2 \subset S^3 \subset E^4$.

Автор выражает благодарность проф. А. А. Борисенко за постановку задачи, внимание к работе и ряд усовершенствований в доказательстве. Так же автор выражает благодарность проф. Ю. Б. Зелинскому, который сформулировал эту задачу, проф. А. А. Борисенко и В. А. Горькавому за обсуждение работы и полезные замечания.

1. Лейтвейс К. Выпуклые множества. – Москва: Наука, 1985. – 336 с.
2. Ботт Р., Ту Л. В. Дифференциальные формы в алгебраической топологии. – Москва: Наука, 1989. – 336 с.

Физико-технический институт низких температур
и.м. Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков

Поступило в редакцию 01.03.2013

Д. В. Болотов

Про вложения S^2 в E^4

Доведено, що для будь-якої гладко вкладеної сфери S^2 у евклідов простір E^4 завжди знайдеться точка така, що будь-яка двовимірна площина, яка проходить через цю точку, перетинає сферу S^2 .

D. V. Bolotov

On the embedding of S^2 in E^4

We prove that, for any smoothly embedded sphere S^2 in the Euclidean space E^4 , there is a point such that any two-dimensional plane passing through this point intersects the sphere S^2 .

А. В. Заворотинский

Об эллиптических с малым параметром краевых задачах*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины М. Л. Горбачуком)*

Рассмотрены эллиптические краевые задачи, в которых оператор в области полиномиально зависит от малого параметра, а в краевых условиях содержатся дополнительные неизвестные функции. Найден аналог условия типа Шапиро–Лопатинского, который позволяет в специальных функциональных пространствах, зависящих от параметра, получить априорную оценку для исследуемой задачи.

Дифференциальные операторы, полиномиально зависящие от малого параметра, возникают в различных разделах математической физики (особенно в теории упругости) и хорошо известны. Общая теория таких задач берет свое начало с работы М. И. Вишика и Л. А. Люстерника [1]. Современный вид этой теории и роль в ней метода Вишика–Люстерника придал Л. Р. Волевич в работе [2] (подробные ссылки на другие публикации по этой тематике можно найти там же).

Основная особенность такой задачи состоит в том, что при малых значениях параметра получается эллиптическое уравнение меньшего порядка, требующее меньшего количества граничных условий. В этой связи при малых $\varepsilon \rightarrow 0$ требуются поправки, позволяющие удовлетворить оставшимся граничным условиям. М. И. Вишик и Л. А. Люстерник нашли, что в случае вырождения эллиптической задачи в эллиптическую задачу меньшего порядка эти поправки вне любой ε -окрестности границы убывают как $\exp\{-C(\delta)/\varepsilon\}$. Их принято называть экспоненциальными пограничными слоями. Был предложен простой и конструктивный метод построения погранслоя, основанный на решении краевой задачи на полупрямой для обыкновенного уравнения (с постоянными коэффициентами) относительно оператора дифференцирования по направлению, трансверсальному границе области.

В настоящей работе исследуется общая эллиптическая краевая задача с малым параметром и дополнительными неизвестными функциями на границе области. Эллиптические задачи с дополнительными неизвестными функциями на границе области возникают в теории упругости, гидродинамики и, как вспомогательные, в теории эллиптических задач в негладких областях и при изучении гиперболических задач. Такие задачи были исследованы в работах [3–5].

В работе получены априорные оценки для рассматриваемой задачи в специальных функциональных пространствах, зависящих от параметра. Полученные оценки дают возможность построить левый и правый параметрикс задачи и исследовать слабо эллиптические задачи с неизвестными дополнительными функциями на границе области.

1. Постановка задачи. Пусть G — ограниченная область в евклидовом пространстве \mathbb{R}^n , $n \geq 2$, с границей ∂G , которая является бесконечно гладким замкнутым многообразием размерности $n - 1$. Как обычно, $\overline{G} := G \cup \partial G$.

Рассмотрим следующую краевую задачу в области G , содержащую параметр ε :

$$A(x, D, \varepsilon)u(x) \equiv \sum_{j=0}^{2m-2\mu} \varepsilon^{2m-2\mu-j} A_{2m-j}(x, D)u(x) = f(x), \quad x \in G, \quad (1)$$

$$(B_j(x', D)u)(x') + \sum_{k=1}^{\varkappa} C_{jk}(x', D')\sigma_k(x') = g_j(x'), \quad x' \in \partial G, \quad j = 1, \dots, m + \varkappa. \quad (2)$$

Здесь $m, \mu, \varkappa \in \mathbb{N}$, $m > \mu > 0$; $A_{2m-j}(x, D)$ — линейный дифференциальный оператор (л. д. о.) в \overline{G} ; $B_j(x, D)$ — граничный л. д. о. на ∂G ; $C_{j,k}(x', D')$ — касательный л. д. о. на ∂G . Коэффициенты этих операторов — комплекснозначные бесконечно гладкие функции, а порядки удовлетворяют условиям

$$\text{ord } A_{2m-j} \leq 2m - j, \quad \text{ord } B_j = m_j, \quad \text{ord } C_{j,k} \leq m_j + \alpha_k,$$

где $m_j, \alpha_k \in \mathbb{Z}$ и

$$m_1 \leq m_2 \leq \dots \leq m_{\mu+\varkappa} < m_{\mu+\varkappa+1} \leq \dots \leq m_{m+\varkappa}. \quad (3)$$

Как обычно, $C_{j,k} \equiv 0$, если $m_j + \alpha_k < 0$.

Задача (1), (2) кроме неизвестной функции $u(x)$, $x \in \overline{G}$, содержит \varkappa дополнительных неизвестных функций $\sigma_1(x'), \dots, \sigma_\varkappa(x')$, $x' \in \partial G$. Поэтому число краевых условий равно $m + \varkappa$.

Сформулируем условия, которым удовлетворяет задача (1), (2). Пусть $x \in \overline{G}$. Обозначим

$$A^0(x, \xi, \varepsilon) := \sum_{j=0}^{2m-2\mu} \varepsilon^{2m-2\mu-j} A_{2m-j}^0(x, \xi), \quad \xi \in \mathbb{R}^n, \quad \varepsilon > 0,$$

где $A_{2m-j}^0(x, \xi)$ — главный символ оператора $A_{2m-j}(x, D)$. Заметим, что функция $A^0(x, \xi, |\xi|^{-1})$ однородная по ξ порядка 2μ .

Условие 1. Существует $C > 0$ такое, что

$$|A^0(\xi, \varepsilon)| \geq C|\xi|^{2\mu}(1 + \varepsilon|\xi|)^{2m-2\mu} \quad (4)$$

для любых $\xi \in \mathbb{R}^n$, $\xi \neq 0$, $\varepsilon > 0$.

Это условие *эллиптичности с малым параметром* оператора $A^0(x, D, \varepsilon)$ в точке $x \in \overline{G}$.

Замечание 1. Неравенство (4) равносильно следующим условиям:

$$A_{2m}^0(x, \xi) \neq 0, \quad A_{2\mu}^0(x, \xi) \neq 0, \quad A^0(x, \xi, \varepsilon) \neq 0 \quad (5)$$

для любых $\xi \in \mathbb{R}^n$, $\xi \neq 0$, $\varepsilon > 0$ [2, предложение 1.2].

Отметим, что первые два неравенства в (5) означают эллиптичность операторов $A_{2m}^0(x, \xi)$ и $A_{2\mu}^0(x, \xi)$.

Пусть $x' \in \partial G$ и U — достаточно малая окрестность точки x' из топологии в ∂G . Выберем в U локальные координаты $(x_1, \dots, x_{n-1}, x_n)$ такие, что x_n — расстояние от точки $x \in U$ до границы ∂G . Запишем в этих координатах символы $A_{2m-j}^0(x', \xi)$ и $A^0(x, \xi, \varepsilon)$ для каждого $\varepsilon > 0$. Полученные полиномы обозначим через $A_{2m-j}^0(\xi)$ и $A^0(\xi, \varepsilon)$ соответственно.

Предположим, что выполняется условие 1 в точке $x = x'$. Пусть $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1} \setminus \{0\}$ и $\varepsilon > 0$. Тогда уравнения $A^0(\xi', \tau, \varepsilon) = 0$ и $A_{2\mu}^0(\xi', \varepsilon) = 0$ не имеют вещественных τ -корней. Обозначим через $m^\pm(\xi', \varepsilon)$ и $\mu^\pm(\xi', \varepsilon)$ число корней соответственно первого и второго уравнений, лежащих в полуплоскости $\mathbb{C}_\pm := \{\tau \in \mathbb{C} : \text{Im } \tau \gtrless 0\}$. Поскольку эти корни непрерывно зависят от ξ' и ε , числа $m^\pm(\xi') = m^\pm(\xi', \varepsilon)$ не зависят от $\varepsilon > 0$ при каждом фиксированном ξ' . В случае $n \geq 3$ множество $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1} \setminus \{0\}$ связно и поэтому числа $m^\pm(\xi')$ и $\mu^\pm(\xi')$ и не зависят также от ξ' .

Условие 2. Для каждого $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1} \setminus \{0\}$ выполняются равенства

$$m^+(\xi') = m^-(\xi') = m, \quad \mu^+(\xi') = \mu^-(\xi') = \mu.$$

Это условие *правильной эллиптичности с малым параметром* оператора $A^0(x', D, \varepsilon)$ в точке $x' \in \partial G$.

Заметим, что при $n \geq 3$ равенство $\mu^+(\xi') = \mu^-(\xi')$ выполняется автоматически [2].

Как и прежде, $x' \in \partial G$. Запишем в локальных координатах главные символы операторов $B_j(x', D)$ и $C_{j,k}(x', D')$. Полученные полиномы обозначим соответственно через $B_j^0(\xi)$ и $C_{j,k}^0(\xi')$, где $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1}$, $\xi \equiv (\xi', \xi_n) \in \mathbb{R}^n$.

В задаче (1), (2) отбросим младшие члены дифференциальных операторов, положим $f \equiv 0$, перейдем к локальным координатам в окрестности точки ξ' и применим преобразование Фурье по переменным x_1, \dots, x_{n-1} . Получим следующую краевую задачу для обыкновенного дифференциального уравнения (1) на полуоси $t := x_n > 0$:

$$A^0(\xi', D_t, \varepsilon)v(t) = 0, \quad t > 0, \quad (6)$$

$$(B_j^0(\xi', D_t)v)(0) + \sum_{k=1}^{\varkappa} C_{j,k}^0(\xi')\sigma_k = \varphi_j, \quad j = 1, \dots, m + \varkappa. \quad (7)$$

Здесь гладкая функция $v(t)$ и числа $\sigma_1, \dots, \sigma_\varkappa$ искомые, а $\varphi_1, \dots, \varphi_{m+\varkappa}$ — произвольно заданные комплексные числа. Задача (6), (7) зависит от двух параметров $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1} \setminus \{0\}$ и $\varepsilon > 0$. Она называется *граничным символом* задачи (1), (2) в точке $x' \in \partial G$.

Нас будут интересовать решения, удовлетворяющие условию

$$v(t) \rightarrow 0, \quad \text{при } t \rightarrow \infty. \quad (8)$$

Условие 3. Для любых $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1} \setminus \{0\}$, $\varepsilon > 0$ и $\varphi_1, \dots, \varphi_{m+\varkappa} \in \mathbb{C}$ задача (6)–(8) имеет единственное решение $(v(t), \sigma_1, \dots, \sigma_\varkappa)$.

Это аналог условия Лопатинского для краевой задачи (1), (2) при фиксированном ε .

В следующих двух условиях идет речь о разрешимости краевой задачи для оператора $A^0(\xi', D_t, \varepsilon)$ в предельных случаях $\varepsilon \rightarrow \infty$ и $\varepsilon \rightarrow 0$ (ср. с [2]).

Пусть $r \in \{m, \mu\}$. Рассмотрим следующую краевую задачу:

$$A_{2r}^0(\xi', D_t)v(t) = 0, \quad t > 0, \quad (9)$$

$$(B_j^0(\xi', D_t)v)(0) + \sum_{k=1}^{\varkappa} C_{j,k}^0(\xi')\sigma_k = \varphi_j, \quad j = 1, \dots, r + \varkappa. \quad (10)$$

Условие 4. Для любого $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1} \setminus \{0\}$ и $\varphi_1, \dots, \varphi_{r+\varkappa} \in \mathbb{C}$ задача (9), (10), (8) имеет единственное решение $(v(t), \sigma_1, \dots, \sigma_\varkappa)$ при $r = m$.

Условие 5. Для любого $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1} \setminus \{0\}$ и $\varphi_1, \dots, \varphi_{r+\varkappa} \in \mathbb{C}$ задача (9), (10), (8) имеет единственное решение $(v(t), \sigma_1, \dots, \sigma_\varkappa)$ при $r = \mu$.

Поскольку при $\varepsilon = 0$ оператор $A^0(\xi', D_t, \varepsilon)$ совпадает с оператором $A_{2\mu}^0(\xi', D_t)$ порядка $2\mu < 2m$, то при малых $\varepsilon > 0$ требуются поправки к решению задачи (6), (7), позволяющие удовлетворить оставшимся $m - \mu$ краевым условиям. Из метода Вишика–Люстерника [1, 2] вытекает, что эти поправки являются решением следующей краевой задачи:

$$A^0(0, D_t, 1)v(t) = 0, \quad t > 0, \quad (11)$$

$$(B^0(0, D_t)v(t))|_{t=0} = \varphi_j, \quad j = \mu + \varkappa + 1, \dots, m + \varkappa. \quad (12)$$

Условие 6. Для любых $\varphi_{\mu+\varkappa+1}, \dots, \varphi_{m+\varkappa} \in \mathbb{C}$ задача (11), (12), (8) имеет единственное решение $v(t)$.

Определение. Краевая задача (1), (2) называется *эллиптической с малым параметром* если в произвольной точке $x \in \overline{G}$ выполняется условие 1 и в произвольной точке $x' \in \partial G$ выполняются условия 2–6.

Условия 4–6 были получены в работе автора [6]. Из условий 1–3 следует, что при произвольных фиксированных $\xi' \in \mathbb{R}^{n-1} \setminus \{0\}$ и $\varepsilon > 0$ краевая задача (1), (2) эллиптическая как задача без параметра, но с дополнительными неизвестными функциями на границе области [3, 4].

Замечание 2. Рассматриваемый класс задач тесно связан со слабо эллиптическими граничными задачами [7, 8], которые являются обобщением эллиптическим с большим параметром граничных задач, рассмотренных в работах С. Агмона [9] и М. С. Аграновича, М. И. Вишика [10]. Слабо эллиптические задачи возникают, в частности, в теории параболических уравнений, не разрешенных относительно старшей производной по времени [11]. Такие задачи получаются при замене “малого” параметра ε на “большой” параметр $\lambda = 1/\varepsilon > 0$ (подробнее см. [12]).

2. Функциональные пространства, зависящие от параметра. Введем необходимые нам функциональные пространства.

Под пространством $H^{r,s} = H^{r,s}(\mathbb{R}^n)$, $r \geq s$, понимается совокупность элементов соболевского пространства H^r , снабженная нормой

$$\|u\|_{r,s} = \left(\int_{\mathbb{R}^n} (1 + |\xi|^2)^s (1 + \varepsilon^2 |\xi|^2)^{(r-s)} |\widehat{u}(\xi)|^2 d\xi \right)^{1/2}, \quad (13)$$

где $\widehat{u}(\xi)$ — преобразование Фурье функции $u(x)$.

Введем обозначение

$$\Xi_{\rho,\sigma}(\xi, \varepsilon) = \begin{cases} |\xi|^\sigma (1 + \varepsilon^2 |\xi|^2)^{(\rho-\sigma)/2}, & \sigma \geq 0, \\ \varepsilon^{-\sigma} (1 + \varepsilon^2 |\xi|^2)^{\rho/2}, & \sigma < 0. \end{cases} \quad (14)$$

Определим $H^{r,s}(\mathbb{R}_+^n)$ как факторпространство $H^{r,s}(\mathbb{R}^n)/H^{r,s}(\mathbb{R}^n)_-$, где $H^{r,s}(\mathbb{R}^n)_-$ — подпространство $H^{r,s}(\mathbb{R}^n)$, состоящее из функций (распределений), сосредоточенных в подпространстве $\mathbb{R}_-^n = \{(x, t), t \leq 0\}$.

Поскольку при $\varepsilon > 0$ пространство $H^{r,s}(\mathbb{R}^n)$ является подмножеством соболевского пространства $H^r(\mathbb{R}^n)$, то при $r > \ell + 1/2$ определен оператор следа $\mathcal{T}_\ell: u(x) \rightarrow D_n^\ell u(x', 0)$. Мы

укажем нормы, в которых операторы следа будут равномерно ограниченными при $\varepsilon \rightarrow 0$. Используя обозначения (14), определим пространство $\mathcal{H}^{\rho,\sigma}(\mathbb{R}^{n-1})$ функций $f(x')$ с нормой

$$\|f, \mathcal{H}^{\rho,\sigma}(\mathbb{R}^{n-1})\| = \begin{cases} \|f, \mathbb{R}^{n-1}\| + \|\Xi_{\rho,\sigma}(D', \varepsilon)f, \mathbb{R}^{n-1}\|, & \sigma \geq 0, \\ \|\Xi_{\rho,\sigma}(D', \varepsilon)f, \mathbb{R}^{n-1}\|, & \sigma < 0. \end{cases} \quad (15)$$

Аналоги пространства $H^{r,s}(\mathbb{R}^n)$ на многообразии G с гладкой границей ∂G определяются стандартным образом. $H^{r,s}(G)$ — пространство сужений на G распределений из $H^{r,s}(\mathbb{R}^n)$, а $\mathcal{H}^{r,s}(\partial G)$ состоит из всех распределений на ∂G , которые в локальных координатах принадлежат $H^{r,s}(\mathbb{R}^{n-1})$ (см. [2, 7]).

3. Основной результат. Пусть, для простоты, числа r и s — целые, выполнено условие (3) и неравенства

$$r - s \geq 2m - 2\mu, \quad r > m_j + \frac{1}{2}, \quad j = 1, \dots, m + \varkappa. \quad (16)$$

Краевой задаче (1), (2) сопоставляется непрерывный оператор

$$\mathcal{A}: (u, \sigma_1, \dots, \sigma_\varkappa) \longrightarrow (f, g_1, \dots, g_{m+\varkappa}),$$

который действует в паре пространств

$$\begin{aligned} H^{r,s}(G) \times \prod_{i=1}^{\varkappa} \mathcal{H}^{r+\alpha_i-1/2, s+\alpha_i-1/2}(\partial G) &\rightarrow \\ &\rightarrow H^{r-2m, s-2\mu}(G) \times \prod_{j=1}^{m+\varkappa} \mathcal{H}^{r-m_j-1/2, s-m_j-1/2}(\partial G). \end{aligned} \quad (17)$$

Теорема 1. Пусть задача (1), (2) эллиптическая с малым параметром и числа r, s удовлетворяют неравенствам (16) и неравенству $m_{\mu+\varkappa} + 1/2 \leq s < m_{\mu+\varkappa+1} + 1/2$. Тогда справедлива оценка

$$\begin{aligned} \|u; G\|_{r,s} + \sum_{i=1}^{\varkappa} \|\sigma_i; \mathcal{H}^{r+\alpha_i-1/2, s+\alpha_i-1/2}(\partial G)\| &\leq \\ &\leq C \left(\|A(x, D, \varepsilon)u; G\|_{r-2m, s-2\mu} + \sum_{j=1}^{m+\varkappa} \|g_j; \mathcal{H}^{r-m_j-1/2, s-m_j-1/2}(\partial G)\| + \|u; G\| \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь константа C не зависит от u, σ и ε .

4. Доказательство. Используя метод локализации (“замораживания коэффициентов”) доказательство сводится к доказательству соответствующей теоремы для модельных областей R^n и R_+^n . В случае всего пространства R^n теорема доказана в работе Л. Р. Волевича [13]. Ключевым моментом доказательства есть априорная оценка в полупространстве R_+^n . Укажем основные этапы доказательства. Рассмотрим следующую задачу в полупространстве R_+^n :

$$\begin{aligned} A(D', D_n, \varepsilon)u(x) &= f(x), \quad x_n > 0, \\ (B_j(D', D_n)u)(x', 0) + \sum_{k=1}^{\varkappa} C_{jk}(D')\sigma_k(x') &= g_j(x'), \quad j = 1, \dots, m + \varkappa. \end{aligned} \quad (19)$$

В случае $f(x) \equiv 0$ верен следующий результат

Лемма 1. Пусть для задачи (19) выполнены условия (1)–(3) и для фундаментальной системы решений задачи справедливы оценки основной теоремы [14, см. оценки (15)]. Пусть r и s – натуральные числа, удовлетворяющие (16) и условию $m_{\mu+\kappa} + 1/2 \leq s < m_{\mu+\kappa+1} + 1/2$. Тогда для решений однородной задачи

$$\begin{aligned} A(D', D_n, \varepsilon)u(x) &= 0, \quad x_n > 0, \\ (B_j(D', D_n)u)(x', 0) + \sum_{k=1}^{\kappa} C_{jk}(D')\sigma_k(x') &= g_j(x'), \quad j = 1, \dots, m + \kappa, \end{aligned} \quad (20)$$

справедливо неравенство

$$\begin{aligned} \|u; \mathbb{R}_+^n\|_{r,s} + \sum_{j=1}^{\kappa} \|\sigma_j; \mathcal{H}^{r+\alpha_j-1/2, s+\alpha_j-1/2}(\mathbb{R}^{n-1})\| &\leq \\ &\leq \text{const} \left(\|A(x, D, \varepsilon)u; \mathbb{R}_+^n\|_{r-2m, s-2\mu} + \sum_{j=1}^{m+\kappa} \|g_j; \mathcal{H}^{r-m_j-1/2, s-m_j-1/2}(\mathbb{R}^{n-1})\| \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Доказательство этой леммы опирается на важное следствие, непосредственно вытекающее из основной теоремы [14].

Лемма 2. Пусть выполнены условия леммы 1. Тогда

$$\left(\int_0^\infty |D_n^\ell v_j(x_n, \xi', \varepsilon)|^2 dx_n \right)^{1/2} \leq \text{const} \frac{\Xi_{r-m_j-1/2, s-m_j-1/2}(\xi', \varepsilon)}{\Xi_{r-\ell, s-\ell}(\xi', \varepsilon)}. \quad (22)$$

Установим лемму 1 (ср. с [2]). Учитывая обозначения (14), норма (13) при целых неотрицательных r и s будет эквивалентна норме

$$\begin{aligned} \|[u; \mathbb{R}^n]\|_{r,s} &:= \|u; \mathbb{R}^n\| + \left(\sum_{\ell=0}^r \int_{-\infty}^\infty \|\Xi_{r-\ell, s-\ell}(D', \varepsilon) D_n^{2\ell} u(\cdot, x_n); \mathbb{R}^{n-1}\|^2 dx_n \right)^{1/2} = \\ &= \|u; \mathbb{R}^n\| + \left(\int_{\mathbb{R}^n} \sum_{\ell=0}^r \Xi_{r-\ell, s-\ell}^2(\xi', \varepsilon) D_n^{2\ell} |\widehat{u}'(\xi', x_n)|^2 d\xi' dx_n \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (23)$$

где $\widehat{u}'(\xi', x_n)$ – частичное преобразование Фурье функции $u(x)$ по переменным x' .

Учитывая это, норму первого слагаемого в левой части (21) можно заменить на эквивалентную норму (23), после чего это неравенство редуцируется к набору неравенств для $\ell = 0, 1, \dots, r$:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sum_{\ell=0}^r \|\Xi_{r-\ell, s-\ell}(D', \varepsilon) D_n^\ell u(\cdot, x_n); \mathbb{R}^{n-1}\|^2 dx_n + \sum_{j=1}^{\kappa} \|\sigma_j; \mathcal{H}^{r+\alpha_j-1/2, s+\alpha_j-1/2}(\mathbb{R}^{n-1})\| &\leq \\ &\leq \text{const} \sum_{j=1}^m \|g_j; \mathcal{H}^{r-m_j-1/2, s-m_j-1/2}(\mathbb{R}^{n-1})\|^2. \end{aligned} \quad (24)$$

После частичного преобразования Фурье по переменным x' мы редуцируем доказательство (24) к оценкам для подинтегральных выражений:

$$\begin{aligned} & \Xi_{r-\ell, s-\ell}^2(\xi', \varepsilon) \int_0^\infty |D_n^\ell \widehat{u}'(\xi', x_n)|^2 dx_n + \sum_{j=1}^{\varkappa} \Xi_{r+\alpha_j-1/2, s+\alpha_j-1/2}^2(\xi', \varepsilon) |\sigma'_j(\xi')|^2 \leq \\ & \leq \text{const} \sum_{j=1}^{m+\varkappa} \Xi_{r-m_j-1/2, s-m_j-1/2}^2(\xi', \varepsilon) |g'_j(\xi')|^2, \end{aligned} \quad (25)$$

где $\widehat{u}'(\xi', x_n)$ — частичное преобразование Фурье функции $u(x)$ по переменным x' .

Функция $\widehat{u}'(\xi', x_n)$, $\sigma'_1(\xi'), \dots, \sigma'_\varkappa(\xi')$, является решением задачи типа (20) и в силу условия (3) представляется в виде

$$\widehat{u}'(\xi', x_n) = \sum_{j=1}^{m+\varkappa} g'_j(\xi') v_j(x_n, \xi', \varepsilon), \quad \sigma'_k(\xi') = \sum_{j=1}^{m+\varkappa} g'_j(\xi') \sigma'_{jk}(\xi', \varepsilon), \quad k = 1, \dots, \varkappa, \quad (26)$$

где $v_j(x_n, \xi', \varepsilon)$, $\sigma'_{jk}(\xi', \varepsilon)$, $k = 1, \dots, \varkappa$, — j -ые компоненты фундаментального решения задачи (20).

Подставив (26) в (25) и воспользовавшись (22), мы докажем оценку (20) для $f(x) \equiv 0$.

Перейдем теперь к доказательству оценки (20) в общем случае. После частичного преобразования Фурье получим:

$$\begin{aligned} A(\xi', D_n, \varepsilon) \widehat{u}'(\xi', x_n) &= \widehat{f}'(\xi', x_n), \quad x_n > 0, \\ B_j(\xi', D_n) \widehat{u}'(\xi', 0) + \sum_{k=1}^{\varkappa} C_{jk}(\xi') \widehat{\sigma}_k &= \widehat{g}'_j(\xi'), \quad j = 1, \dots, m + \varkappa. \end{aligned} \quad (27)$$

Представим $\widehat{u}'(\xi', x_n)$ в виде $\widehat{u}'(\xi', x_n) = v(\xi', x_n) + w(\xi', x_n)$, где $v(\xi', x_n)$ — специально подобранное решение уравнения

$$A(\xi', D_n, \lambda) v(\xi', x_n) = \widehat{f}'(\xi', x_n), \quad x_n > 0. \quad (28)$$

Тогда $w(\xi', x_n)$ будет решением задачи

$$\begin{aligned} A(\xi', D_n, \varepsilon) w(\xi', x_n) &= 0, \quad x_n > 0, \\ B_j(\xi', D_n) w(\xi', 0) + \sum_{k=1}^{\varkappa} C_{jk}(\xi') \widehat{\sigma}_k &= \widehat{g}'_j(\xi') - \chi_j(\xi'), \quad j = 1, \dots, m + \varkappa, \end{aligned} \quad (29)$$

где $\chi_j(\xi') = B_j(\xi', D_n) v(\xi', 0)$. Оценки решений этой задачи получаются по схеме, изложенной в [2].

Автор выражает глубокую благодарность Л. Р. Волевичу, М. Л. Горбачуку за постановку задачи и А. А. Мурачу за обсуждение результатов.

1. Вишик М. И., Люстерник Л. А. Регулярное вырождение и пограничный слой для линейных дифференциальных уравнений с малым параметром // Успехи мат. наук. — 1957. — **12**, вып. 5. — С. 3–122.
2. Волевич Л. Р. Метод Вишика–Люстерника в эллиптических задачах с малым параметром // Тр. Моск. мат. о-ва. — 2006. — **67**. — С. 104–147.

3. *Roitberg Ya. A.* Elliptic boundary value problems in the spaces of distributions. – Dordrecht: Kluwer, 1999. – x+276 p.
4. *Kozlov V. A., Maz'ya V. G., Rossmann J.* Elliptic boundary value problems in domains with point singularities. – Providence: Amer. Math. Soc., 1997. – 414 p.
5. *Гиндикин С. Г., Волевич Л. Р.* Смешанная задача для дифференциальных уравнений в частных производных с квазиоднородной старшей частью. – Москва: УРСС, 1999. – 272 с.
6. *Заворотинський А. В.* Еліптичні з малим параметром граничні задачі з невідомими додатковими функціями на межі області. Формальний асимптотичний розв'язок // Наук. вісн. Чернівець. нац. ун-ту ім. Юрія Федьковича. Сер. Математика. – 2011. – **1**, № 1–2. – С. 40–46.
7. *Denk R., Mennicken R., Volevich L. R.* Boundary value problems for a class of elliptic operator pencils // Integ. Eq. Operator Th. – 2000. – **8**. – P. 410–436.
8. *Denk R., Mennicken R., Volevich L. R.* On Elliptic Operator Pencils with General Boundary Conditions // Ibid. – 2001. – **9**. – P. 25–40.
9. *Agmon S.* On the eigenfunctions and on the eigenvalues of general elliptic boundary value problems // Commun. Pure and Appl. Math. – 1962. – **15**. – P. 119–147.
10. *Агранович М. С., Вишик М. И.* Эллиптические краевые задачи с параметром и параболические задачи общего вида // Успехи мат. наук. – 1964. – **19**, № 3. – С. 43–161.
11. *Демиденко Г. В., Успенский С. В.* Уравнения и системы, не разрешенные относительно старшей производной. – Новосибирск: Науч. книга, 1998. – 436 с.
12. *Заворотинський А. В.* Слабо еліптичні з параметром граничні задачі і невідомими додатковими функціями на границі області. Оценки фундаментальной системы решений // Наук. вісн. Ужгород. нац. ун-ту. Сер. Математика і інформатика. – 2012. – **23**, № 2. – С. 63–75.
13. *Volevich L. R.* General elliptic boundary value problems with small parameter // Spectral and Evolution problems: Proc. of the Twelfth Crimean Autumn Mathematical School-Symposium. Vol. 12. – Simferopol: Taurida National V. Vernadsky University, 2002. – P. 171–181.
14. *Заворотинський А. В.* Эллиптические с малым параметром граничные задачи и неизвестными дополнительными функциями на границе области. Оценки фундаментальных решений // Зб. праць Ін-ту математики НАН України. – 2012. – **9**, № 2. – С. 147–164.

*Институт математики НАН Украины, Киев
Черниговский национальный педагогический
университет им. Т. Г. Шевченка*

Поступило в редакцию 23.04.2013

А. В. Заворотинський

Про еліптичні з малим параметром крайові задачі

Розглянуто еліптичні крайові задачі, в яких оператор в області поліноміально залежить від малого параметра, а в крайових умовах містяться додаткові невідомі функції. Знайдено аналог умови типу Шапіро–Лопатинського, який дозволяє в спеціальних функціональних просторах, залежних від параметра, отримати апіорну оцінку для досліджуваної задачі.

A. V. Zavorotynskiy

On elliptic boundary-value problems with small parameter

We investigate elliptic boundary-value problems where the operator defined in a domain depends on a small parameter, and the boundary conditions contain additional functions defined on the boundary of the domain. We found an analogue of conditions of the Shapiro–Lopatinskii type for the existence of an a priori estimate of the problem in special function spaces depending on a parameter.

Изометрическое представление пространства Хемминга периодических последовательностей на границе корневого дерева

(Представлено академиком НАН Украины Н. А. Перестюком)

Показано, что изометрии пространств всех открыто-замкнутых подмножеств границ сферически однородных локально конечных деревьев на пространства Хемминга периодических $(0, 1)$ -последовательностей могут быть построены при помощи “adding machine” — сферически транзитивного автоморфизма дерева T_τ .

1. Пусть n — фиксированное натуральное число. Нормализованным пространством Хемминга H_n называется метрическое пространство, заданное на множестве всех $(0, 1)$ -последовательностей длины n с метрикой d_{H_n} , определяемой равенством

$$d_{H_n}(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - y_i|, \quad (1)$$

где $\bar{x} = (x_1, \dots, x_n)$, $\bar{y} = (y_1, \dots, y_n) \in H_n$.

Пусть $\tau = (m_1, m_2, \dots)$ — строго возрастающая делимая последовательность натуральных чисел, т. е. $m_i | m_{i+1}$ для всех $i \in \mathbb{N}$, \mathcal{D} — множество всех таких последовательностей. Бесконечная $(0, 1)$ -последовательность $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots)$ называется периодической, если существует такое натуральное число m , что для всех $i \in \mathbb{N}$ имеет место равенство $a_i = a_{i+m}$. При этом число m называется периодом последовательности \mathbf{a} . Периодическую последовательность, периоды которой являются делителями членов последовательности τ , назовем τ -периодической; множество всех бесконечных τ -периодических $(0, 1)$ -последовательностей будем обозначать символом $\mathcal{H}(\tau)$. Нормализованная метрика Хемминга d_{H_n} естественным образом распространяется на пространство бесконечных τ -периодических $(0, 1)$ -последовательностей. А именно, для точек $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots)$ и $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots)$ из $\mathcal{H}(\tau)$, имеющих периоды m и n соответственно, обозначим через l их общий период и положим

$$d_{\mathcal{H}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l |x_i - y_i|. \quad (2)$$

Правая часть равенства (2) не зависит от выбора периодов m , n и l , поэтому число l можно считать равным наименьшему общему кратному чисел m и n .

Каждое пространство $\mathcal{H}(\tau)$ изометрически вкладывается в так называемое пространство Безиковича или Безиковича–Хемминга (см., например, [1, 2]), которое давно используется в теории динамических систем и эргодической теории. Кроме того, каждое из рассматриваемых пространств $\mathcal{H}(\tau)$, $\tau \in \mathcal{D}$, допускает представление, с одной стороны, как индуктивный предел конечных пространств Хемминга соответствующих размерностей, а с другой —

как пространство всех открыто-замкнутых подмножеств границы подходящего сферически однородного локально конечного дерева [3]. Заметим также, что в случае $\tau = (2, 4, 8, \dots)$ свойства пространства $\mathcal{H}(\tau)$ исследовались в работе [4].

Естественно возникает вопрос о конструктивном описании изометрий между пространствами всех открыто-замкнутых подмножеств границ сферически однородных локально конечных деревьев и пространствами бесконечных τ -периодических $(0, 1)$ -последовательностей, существование которых установлено в [3]. В этом сообщении мы покажем, что изометрия между вышеупомянутыми пространствами может быть весьма естественно построена при помощи фиксированной “adding machine” — сферически транзитивного автоморфизма дерева T_τ .

2. Напомним, как определяется реализация периодических пространств Хемминга на границах сферически однородных корневых деревьев.

Пусть T — локально конечное корневое дерево, т. е. дерево с фиксированной вершиной, называемой корнем дерева, из каждой вершины которого выходит конечное число ребер. Множество L_n , состоящее из вершин дерева T , соединенных с корнем v_0 путем длины n , $n \geq 0$, называется n -м уровнем корневого дерева T .

Корневое дерево (T, v_0) называется *сферически однородным*, если степени всех вершин одного уровня равны между собой. Последовательность натуральных чисел $[s_1; s_2; \dots]$, для которой число s_1 является степенью корня v_0 , а для всех $i > 1$ число $s_i + 1$ — степенью вершин уровня L_{i-1} , называется *сферическим индексом* (или индексом ветвления) сферически однородного дерева (T, v_0) . Понятно, что сферически однородное дерево (T, v_0) с точностью до изоморфизма корневых деревьев определяется своим индексом ветвления однозначно, кроме того, последовательность $m_k = |L_k|$, $k \geq 1$, мощностей его уровней является делимой, поскольку $m_k = s_1 \cdot s_2 \cdot \dots \cdot s_k$.

Множество бесконечных путей без повторений, начинающихся в корневой вершине v_0 (так называемых концов T), называется *границей* ∂T дерева T . На границе ∂T вводится ультраметрика: для любых двух путей $\gamma_1, \gamma_2 \in \partial T$ расстояние между ними определяется равенством

$$\rho(\gamma_1, \gamma_2) = \begin{cases} \frac{1}{k+1}, & \text{если } \gamma_1 \neq \gamma_2, \\ 0, & \text{если } \gamma_1 = \gamma_2, \end{cases} \quad (3)$$

где k — номер уровня, на котором пути γ_1 и γ_2 расходятся. Пространство $(\partial T, \rho)$ является вполне несвязным компактом диаметра 1.

Для строго возрастающей делимой последовательности $\tau = (m_1, m_2, \dots)$ определим последовательность ее частных $[s_1; s_2; \dots]$:

$$s_1 = m_1, \quad s_i = \frac{m_i}{m_{i-1}}, \quad i \geq 2. \quad (4)$$

Символом T_τ обозначим сферически однородное корневое дерево, индекса ветвления $[s_1; s_2; \dots]$, а символом ρ_τ — метрику на ∂T_τ , определенную равенством (3).

Пусть v — некоторая вершина корневого дерева T_τ . Множество всех концов T_τ , проходящих через вершину v , называется *цилиндрическим множеством* C_v , соответствующим вершине v :

$$C_v = \{\gamma \in \partial T_\tau \mid v \in \gamma\}.$$

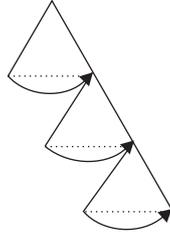


Рис. 1

Метрика ρ_τ индуцирует топологию на границе ∂T_τ . Открыто-замкнутыми подмножествами в этой топологии являются конечные объединения цилиндрических множеств и только они.

На σ -алгебре открыто-замкнутых множеств пространства ∂T_τ вводится мера Бернулли μ , однозначно определяемая своими значениями на цилиндрических подмножествах:

$$\mu(C_v) = \frac{1}{n_v},$$

где n_v — число вершин дерева T_τ на уровне, содержащем вершину v . С помощью меры μ на множестве ΩT_τ всех открыто-замкнутых подмножеств границы ∂T_τ вводится структура метрического пространства. А именно, для любых открыто-замкнутых множеств A, B границы ∂T_τ расстояние между ними определяется равенством

$$d_\mu(A, B) = \mu(A \Delta B). \quad (5)$$

Теорема 1 [3]. Пусть $\tau = (m_1, m_2, \dots)$ — строго возрастающая делимая последовательность натуральных чисел, $[s_1; s_2; \dots]$ — последовательность ее частных, определенных формулами (4), T_τ — сферически однородное корневое дерево, сферического индекса $[s_1; s_2; \dots]$. Тогда пространство Хемминга $\mathcal{H}(\tau)$ всех τ -периодических $(0, 1)$ -последовательностей изометрично пространству ΩT_τ всех открыто-замкнутых подмножеств границы ∂T_τ с метрикой d_μ , определенной равенством (5).

Доказательство этой теоремы, предложенное в [3], не дает способа построения конкретной изометрии между пространствами ΩT_τ и $\mathcal{H}(\tau)$.

Замыканием подпространства ΩT_τ в пространстве $(\partial T_\tau, d_\mu)$ является пространство всех измеримых подмножеств (с точностью до множеств меры нуль) пространства $(\partial T_\tau, \mu)$ с метрикой d_μ . Обозначим это подпространство символом $\overline{\Omega T_\tau}$.

3. Автоморфизм u сферически однородного корневого дерева T_τ называется сферически транзитивным, если циклическая группа $\langle u \rangle$ действует транзитивно на каждом из уровней дерева T_τ . Типичным примером такого автоморфизма является “adding machine” (“счетная машина”) — автоморфизм однородного корневого дерева T_ν сферического индекса $\nu = [n; n; \dots]$. Этот автоморфизм (рис. 1) задается последовательностью циклических перестановок вершин, принадлежащих фиксированному концу дерева. Граница дерева T_ν естественным образом отождествляется с пространством n -адических чисел с топологией проективного предела, а автоморфизм “adding machine” соответствует преобразованию $x \rightarrow x + 1$ этого пространства. Как известно (см., например, [5]), все сферически транзитивные автоморфизмы произвольного сферически однородного дерева T_τ образуют класс сопряженности в группе автоморфизмов $\text{Aut } T_\tau$. Следовательно, в случае однородного дерева T_ν каждый из сферически транзитивных автоморфизмов сопряжен со “счетной маши-

ной”, в связи с чем название “счетная машина” часто употребляется для любого представителя этого класса сопряженности автоморфизмов, не только однородного, но и сферически однородного корневого дерева.

Выберем некоторую “счетную машину” — сферически транзитивный автоморфизм $w \in \text{Aut } T_\tau$. Поскольку каждый автоморфизм α дерева T_τ действует как изометрия на границе $(\partial T_\tau, \rho)$ и наоборот, то w является также изометрией ∂T_τ . Пусть t_0 — фиксированная точка границы ∂T_τ . Для любого подмножества $A \subset \partial T_\tau$ определим бесконечную $(0, 1)$ -последовательность $s_w(A) = (a_0, a_1, a_2, \dots)$, полагая

$$a_n = \begin{cases} 1, & \text{если } w^n(t_0) \in A, \\ 0, & \text{если } w^n(t_0) \notin A. \end{cases} \quad (6)$$

Тем самым получаем отображение F_w из множества всех подмножеств ∂T_τ в множество всех бесконечных $(0, 1)$ -последовательностей. Символом f_w обозначим сужение отображения F_w на множество ΩT_τ всех открыто-замкнутых подмножеств границы ∂T_τ .

Теорема 2. *Для любой строго возрастающей делимой последовательности натуральных чисел τ отображение f_w является изометрией пространства ΩT_τ всех открыто-замкнутых подмножеств границы ∂T_τ с метрикой d_μ , определенной равенством (5), на пространство Хемминга τ -периодических $(0, 1)$ -последовательностей.*

Доказательство. Сначала покажем, что для любого подмножества $A \subset \partial T_\tau$ $(0, 1)$ -последовательность $s_w(A) = (a_0, a_1, a_2, \dots)$ будет периодической тогда и только тогда, когда подмножество A является открыто-замкнутым.

Предположим, что $A \subset \partial T_\tau$ — открыто-замкнутое подмножество. Тогда оно является конечным объединением цилиндрических множеств $A = \cup_{i \in I_A} C_{v_i}$, соответствующих вершинам некоторого уровня k . Точка t_0 принадлежит одному из цилиндрических множеств C_{v_i} , $v_i \in L_k$. Поскольку автоморфизм w дерева T_τ действует на каждом уровне циклично, то последовательность $s_w(A) = (a_0, a_1, a_2, \dots)$, определенная равенством (6), периодическая с периодом $|L_k|$, причем в периоде последовательности (a_0, a_1, a_2, \dots) будет ровно $|I_A|$ единиц.

И наоборот, если последовательность $s_w(A) = (a_0, a_1, a_2, \dots)$, определенная равенством (6), периодическая для некоторого подмножества A , то это означает, что A определяется как объединение шаров на некотором конечном уровне дерева T , т. е. как конечное объединение цилиндрических множеств. А это означает, что A — открыто-замкнутое.

Следовательно, отображение f_w является биекцией пространства ΩT_τ в пространство Хемминга τ -периодических $(0, 1)$ -последовательностей. Покажем, что f_w сохраняет метрику.

Пусть $A, B \subset \partial T_\tau$ — открыто-замкнутые подмножества. Значит, подмножества A, B являются конечными объединениями цилиндрических множеств, соответствующих вершинам некоторого уровня k . Пронумеруем вершины этого уровня и предположим, что $|L_k| = m_k$. Тогда можем записать равенства

$$A = \bigcup_{i \in I_A} C_{v_i}, \quad B = \bigcup_{j \in I_B} C_{v_j}, \quad \text{где } I_A, I_B \subseteq \{1, \dots, m_k\}.$$

Следовательно,

$$A \Delta B = \bigcup_{i \in I_A} \bigcup_{j \in I_B} (C_{v_i} \Delta C_{v_j}),$$

но для симметрических разностей из правой части этого равенства справедливы соотношения

$$C_{v_i} \Delta C_{v_j} = \begin{cases} \emptyset, & \text{если } i = j, \\ C_{v_i} \cup C_{v_j}, & \text{если } i \neq j, \end{cases}$$

поэтому $A \Delta B$ также является объединением цилиндрических множеств, определяемых вершинами из L_k . А значит, с одной стороны, из определения меры μ и метрики d_μ следует

$$d_\mu(A, B) = \mu(A \Delta B) = \frac{|I_A \Delta I_B|}{m_k}. \quad (7)$$

С другой стороны, согласно показанному выше, последовательности $s_w(A) = (a_0, a_1, a_2, \dots)$ и $s_w(B) = (b_0, b_1, b_2, \dots)$ периодические с периодом $|L_k| = m_k$ и в периоде этих последовательностей ровно $|I_A|$ и $|I_B|$ единиц соответственно. Причем для всех $0 \leq i \leq m_k - 1$ равенства $a_i = b_i = 1$ справедливы тогда и только тогда, когда $w^i(t_0) \in A$ и $w^i(t_0) \in B$ одновременно, а следовательно,

$$d_{\mathcal{H}}((a_0, a_1, a_2, \dots), (b_0, b_1, b_2, \dots)) = \frac{|I_A \Delta I_B|}{m_k}.$$

Таким образом, отображение f_w сохраняет метрику, т. е. является изометрией пространства ΩT_τ на пространство $\mathcal{H}(\tau)$.

Для любых делимых строго возрастающих последовательностей τ_1 и τ_2 пополнения пространств $\mathcal{H}(\tau_1)$ и $\mathcal{H}(\tau_2)$ изометричны. Обозначим пополнение пространства $\mathcal{H}(\tau)$ символом \mathcal{H} . Поскольку пространство \mathcal{H} изометрично пространству всех измеримых подмножеств (с точностью до множеств меры нуль) пространства $(\partial T_\tau, \mu)$ с метрикой d_μ , определяемой равенством (5) (см. [3]), то в качестве следствия из теоремы 2 получаем такое утверждение.

Следствие 1. *Сужение отображения F_w на множество $\overline{\Omega T_\tau}$ является изометрией пространства всех измеримых подмножеств (с точностью до множеств меры нуль) пространства $(\partial T_\tau, \mu)$ с метрикой d_μ , определяемой равенством (5) на пространство \mathcal{H} .*

Поскольку сферически транзитивных автоморфизмов $\text{Aut } T_\tau$ континуум много и попарно различные “счетные машины” будут задавать различные изометрии, то получаем такое утверждение.

Следствие 2. *Для произвольного дерева T_τ существует не менее континуума попарно различных изометрий метрического пространства $\overline{\Omega T_\tau}$ на пространство Хемминга τ -периодических $(0, 1)$ -последовательностей $\mathcal{H}(\tau)$.*

Работа частично поддержана Государственным агентством по вопросам науки, инноваций и информатизации Украины.

1. Blanchard F., Formenti E., Kurka P. Cellular automata in Cantor, Besicovitch and Weil topological spaces // Complex Systems. – 1997. – **11**. – P. 107–123.
2. Вершик А. М. Теория убывающих последовательностей измеримых разбиений // Алгебра и анализ. – 1994. – **6**, № 4. – С. 1–68.
3. Олійник Б. В., Суцанський В. І. Групи изометрий пространств Хемминга периодических последовательностей // Сиб. мат. журн. – 2013. – **54**, No 1. – С. 163–179.
4. Cameron P. J., Tarzi S. Limits of cubes // Topology and its Applications. – 2008. – **155**. – P. 1454–1461.

5. Bass H., Otero-Espinar M. V., Rockmore D., Tresser C. Cyclic renormalization and automorphism groups of rooted trees. – Berlin: Springer, 1995. – 163 p.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Поступило в редакцію 02.04.2013

Б. В. Олійник

Ізометричне зображення простору Хеммінга періодичних послідовностей на границі кореневого дерева

Показано, що ізометрії просторів усіх відкрито-замкнених підмножин границь сферично однорідних локально скінченних дерев на простори Хеммінга періодичних $(0, 1)$ -послідовностей можуть бути побудовані за допомогою “adding machine” – сферично транзитивного автоморфізму дерева T_τ .

B. V. Oliynyk

An isometric representation of the Hamming space of periodic sequences on the boundary of a rooted tree

It is shown that the isometry of the spaces of all open-closed subsets of the boundaries of spherically homogeneous locally finite trees on Hamming spaces of periodic sequences can be constructed using an “adding machine” that is a spherically transitive automorphism of the tree T_τ .



УДК 517.977

А. А. Белоусов

Дифференциальные игры с интегральными ограничениями и импульсными управлениями

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

Рассматриваются игровые задачи преследования для линейных систем с общими выпуклыми интегральными ограничениями на управления. Предлагается расширение дифференциальной игры с помощью импульсных управлений. Формулируется аналог условия Л. С. Понтрягина, позволяющий получить достаточные условия решения задачи за некоторое гарантированное время.

Динамические системы с интегральными ограничениями на управление имеют важное прикладное значение. Неудивительно, что довольно много работ посвящено изучению дифференциальных игр с интегральными ограничениями. Однако они сосредоточивались главным образом на одном типе ограничений — функций-управлений из гильбертова пространства L_2 . Но интерес представляют и более общие типы интегральных ограничений. Отметим статью М. С. Никольского [1], в которой игра обобщается на случай управления преследователя из пространства Орлича. В данной работе рассматривается дифференциальная игра с интегральным ограничением на управление преследователя, которое определяется выпуклым функционалом весьма общего вида. В частности, не предполагается кофинитность ограничивающего функционала [2], т. е. конечность сопряженного функционала на всем пространстве, как в [3]. При исследовании систем управления достаточно общего вида (например, для управлений из пространства L_1 [4]) естественным является привлечение аппарата управлений-мер и обобщенных функций [5, 6], а также обобщение понятий управления и решения. Ниже рассматривается расширение исходной дифференциальной игры с помощью импульсных управлений. Работа развивает исследования [3, 4, 7].

Динамика игры задается линейным дифференциальным уравнением

$$\dot{z} = Az + Bu - Cv, \quad z(0) = z^0, \quad (1)$$

где $z \in \mathbb{R}^n$, $u \in \mathbb{R}^m$, $v \in \mathbb{R}^l$, A , B , C — постоянные матрицы.

Терминальное множество M является h -мерным линейным подпространством пространства \mathbb{R}^n .

Управляющие вектор-функции $u(\cdot)$ и $v(\cdot)$ находятся в распоряжении (соответственно) игрока-преследователя и убегающего игрока. Управления игроков ограничены интегралами

$$\int_0^{\infty} \varphi(u(\tau)) d\tau \leq 1, \quad \int_0^{\infty} \psi(v(\tau)) d\tau \leq 1. \quad (2)$$

Функция $\varphi, \varphi: \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$, предполагается неотрицательной, выпуклой и конечной на всем пространстве \mathbb{R}^m . Напомним [2], что для выпуклых функций конечность на всем пространстве влечет непрерывность функции. Обозначим множество уровня функции φ через $\Phi(\gamma)$, $\Phi(\gamma) = \{u \in \mathbb{R}^m: \varphi(u) \leq \gamma\}$. Полагаем, что $\varphi(0) = 0$ и множество уровня $\Phi(\gamma)$ ограничено хотя бы для одного неотрицательного γ .

Функция $\psi, \psi: \mathbb{R}^l \rightarrow \mathbb{R}$, предполагается полунепрерывной сверху.

Отметим, что если при изучении игры (1), (2) ограничиться лишь измеримыми (суммируемыми) управлениями, то множество достижимости для системы (1) может быть незамкнутым, хотя и ограниченным. Причина этого явления состоит в том, что множество управлений, удовлетворяющих (2), может содержать функции, которые сколь угодно близкие к δ -функциям. Общим подходом для замыкания такого множества управлений в $*$ -слабой топологии является расширение исходной задачи с помощью функций ограниченной вариации или управлений-мер [5, 6].

Для исследования игровой задачи (1), (2) мы ограничимся привлечением аппарата импульсных управлений. Импульсное воздействие в момент τ описывается с помощью обобщенной функции Дирака $\delta(t - \tau)$ [5, 6, 8], которая характеризуется свойством

$$\int_a^b f(t)\delta(t - \tau) dt = \begin{cases} f(\tau), & \tau \in [a, b], \\ 0, & \tau \notin [a, b] \end{cases}$$

для любой непрерывной функции $f(t)$. В качестве управлений преследователя и убегающего игрока возьмем обобщенные вектор-функции

$$\begin{aligned} U(t) &= u(t) + \sum_{i=1}^{\infty} b_i \delta(t - \eta_i), & V(t) &= v(t) + \sum_{j=1}^{\infty} c_j \delta(t - \theta_j), \\ 0 &\leq \eta_1 < \dots < \eta_i < \dots, & 0 &\leq \theta_1 < \dots < \theta_j < \dots, \\ u(t) &\in \mathbb{R}^m, & v(t) &\in \mathbb{R}^l, & b_i &\in \mathbb{R}^m, & c_j &\in \mathbb{R}^l, & t &\in \mathbb{R}_+ = [0, \infty), \end{aligned} \quad (3)$$

где $u(t)$ и $v(t)$ — измеримые функции; последовательности $\{\eta_i\}$ и $\{\theta_j\}$ определяют моменты импульсов, векторы b_i и c_j определяют их величины. Полагаем, что последовательности $\{\eta_i\}$ и $\{\theta_j\}$ не имеют конечных точек сгущения, а значит на любом ограниченном интервале времени число импульсов конечно. Тогда ограничение (2) на управления игроков примет вид [5]:

$$\int_0^{\infty} \varphi(u(\tau)) d\tau + \sum_{i=1}^{\infty} \varphi(b_i) \leq 1, \quad \int_0^{\infty} \psi(v(\tau)) d\tau + \sum_{j=1}^{\infty} \psi(c_j) \leq 1. \quad (4)$$

Управления вида (3), удовлетворяющие условиям (4), будем называть допустимыми.

При подстановке управлений (3) в уравнение (1) получается так называемое дифференциальное уравнение с толчками [8]. Решением этого уравнения является функция $z(t)$, которая абсолютно непрерывна всюду, кроме моментов импульсов, и имеет вид

$$\begin{aligned} z(t) &= e^{At}z^0 + \int_0^t e^{A(t-\tau)}[BU(\tau) - CV(\tau)]d\tau = \\ &= e^{At}z^0 + \int_0^t e^{A(t-\tau)}[Bu(\tau) - Cv(\tau)]d\tau + \sum_{\eta_i \leq t} e^{A(t-\eta_i)}Bb_i - \sum_{\theta_j \leq t} e^{A(t-\theta_j)}Cc_j, \end{aligned} \quad (5)$$

где суммирование осуществляется по всем моментам импульсов, не большим t .

Определение. Будем говорить, что игра может быть закончена в момент $T = T(z^0)$, если для любого допустимого управления убегающего игрока $V(t)$ существует допустимое управление преследователя $U(t)$, которое гарантирует приведение решения уравнения (5) $z(t)$, соответствующего управлениям $(U(t), V(t))$ и начальному положению z^0 , на терминальное множество в момент T : $z(T) \in M$. Считаем, что при построении своего управления $U(t)$ преследователь в момент t может использовать информацию об управлении противника $V(t)$ в тот же момент времени. Таким образом, преследователь строит свое управление в классе контрстратегий.

Введем предположение на параметры игры, которое можно назвать аналогом условия Л. С. Понтрягина для дифференциальных игр с интегральными ограничениями. Оно фиксирует некое преимущество преследующего игрока над убегающим и обеспечивает возможность решения задачи сближения. Обозначим через π оператор проектирования из \mathbb{R}^n на ортогональное дополнение к M в \mathbb{R}^n .

Условие. Существует такое число λ , $0 \leq \lambda < 1$, что для всех положительных t и всех векторов $v \in \mathbb{R}^l$ выполняется включение

$$\pi e^{At}Cv \in \pi e^{At}B\Phi(\lambda\psi(v)). \quad (6)$$

Лемма. При сделанных предположениях о свойствах функции φ множество уровня $\Phi(\gamma)$, $\gamma \geq 0$, является полунепрерывным сверху выпуклозначным и компактозначным многозначным отображением.

Доказательство. Выпуклость и компактность множества уровня $\Phi(\gamma)$, $\gamma \geq 0$, являются следствием непрерывности выпуклой функции φ и ограниченности множества $\Phi(\gamma)$ для какого-либо числа γ [2].

Отметим, что множества уровня образуют возрастающую по включению совокупность множеств: $\Phi(\gamma) \subset \Phi(\gamma + \delta)$ для всех неотрицательных γ и δ . Поэтому для доказательства полунепрерывности сверху $\Phi(\gamma)$ достаточно показать, что для любых γ и ε , $\gamma \geq 0$, $\varepsilon > 0$, существует число δ , $\delta > 0$, такое, что $\Phi(\gamma + \delta) \subset \Phi(\gamma) + \varepsilon D$, где D — единичный шар в \mathbb{R}^m , $D = \{u \in \mathbb{R}^m: u \leq 1\}$.

Обозначим через Γ границу выпуклого компакта $\Phi(\gamma) + \varepsilon D$. Множество Γ является компактом. Положим $\delta = \min\{\varphi(u) - \gamma: u \in \Gamma\}$ и покажем, что для этого δ выполняется требуемое включение.

Предположим, что существует вектор w , $w \in \Phi(\gamma + \delta)$, такой, что $\rho = \min\{\|w - u\|: u \in \Phi(\gamma)\} > \varepsilon$. Так как множество $\Phi(\gamma)$ является выпуклым компактом, то существует един-

ственный вектор p , $p \in \Phi(\gamma)$, такой, что $\rho = \|w - p\|$. Рассмотрим вектор

$$u = p + \frac{\varepsilon}{\rho}(w - p) \in \Gamma.$$

Для этого вектора выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} \varphi(u) &= \varphi\left(\frac{\varepsilon}{\rho}w + \left(1 - \frac{\varepsilon}{\rho}\right)p\right) \leq \frac{\varepsilon}{\rho}\varphi(w) + \left(1 - \frac{\varepsilon}{\rho}\right)\varphi(p) \frac{\varepsilon}{\rho}(\gamma + \delta) + \left(1 - \frac{\varepsilon}{\rho}\right)\gamma = \\ &= \gamma + \frac{\varepsilon}{\rho}\delta < \gamma + \delta. \end{aligned}$$

Эти неравенства противоречат выбору δ , что и завершает доказательство.

Сформулируем теперь достаточные условия гарантированного приведения решения уравнения (1), (2) на терминальное множество M из начального положения z^0 с помощью импульсных управлений (3), (4). Напомним, что $\text{co}(N)$ обозначает выпуклую оболочку множества N [2].

Теорема. *Полагаем, что выполнено условие (6) на параметры игры. Предположим, что существует момент $T = T(z^0)$ такой, что*

$$-\pi e^{AT} z^0 \in \text{co}\left(\bigcup_{0 \leq t \leq T} \pi e^{At} B \Phi(1 - \lambda)\right). \quad (7)$$

Тогда дифференциальная игра может быть закончена в момент T .

Доказательство. Зафиксируем момент T , удовлетворяющий предположениям теоремы. По теореме Каратеодори о выпуклой оболочке [2], существует не более $n - h + 1$ векторов b_k , моментов времени χ_k , $0 \leq \chi_1 \leq \dots \leq \chi_k \leq \dots \leq T$, неотрицательных чисел β_k , $k = 1, \dots, n - h + 1$, $h = \dim M$, таких, что

$$-\pi e^{AT} z^0 = \sum_{k=1}^{n-h+1} \beta_k \pi e^{A(T-\chi_k)} B b_k, \quad \sum_{k=1}^{n-h+1} \beta_k = 1, \quad b_k \in \Phi(1 - \lambda). \quad (8)$$

Из леммы, с учетом полунепрерывности сверху функции $\psi(v)$, следует полунепрерывность сверху многозначного отображения $\Phi(\lambda\psi(v))$. По теореме об измеримом селекторе Куратовского и Риль-Нардзевского [9, 10] получаем, что у включения (6) существует измеримый по Борелю селектор, т. е. измеримое по Борелю отображение $w(t, v) \in \Phi(\lambda\psi(v))$, такое, что $\pi e^{At} C v = \pi e^{At} B w(t, v)$ для всех $(t, v) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^l$.

Предположим, что убегающий игрок использует на интервале $[0, T]$ произвольное допустимое управление $V(t)$ вида (3)

$$V(t) = v(t) + \sum_{j=1}^N c_j \delta(t - \theta_j), \quad 0 \leq \theta_1 < \dots < \theta_j < \dots < \theta_N \leq T,$$

которое удовлетворяет ограничению (4).

Тогда управление игрока-преследователя на интервале $[0, T]$ положим

$$U(t) = w(T - t, v(t)) + \sum_{\theta_j \leq t} w(T - \theta_j, c_j) \delta(t - \theta_j) + \sum_{k=1}^{n-h+1} \beta_k b_k \delta(t - \chi_k). \quad (9)$$

Такой закон выбора управлений преследователя является контруправлением.

Отметим, что суперпозиция борелевской и измеримой по Лебегу функций будет измеримой по Лебегу функцией [6]. Поэтому для любой измеримой функции $v(t)$ функция $w(T-t, v(t))$ в (9) будет измерима по Лебегу.

Покажем, что при таком выборе управления преследователя решение (5) попадет на терминальное множество в момент T :

$$\begin{aligned} \pi z(T) &= \pi e^{AT} z^0 + \int_0^T \pi e^{A(T-t)} [Bw(T-t, v(t)) - Cv(t)] dt + \\ &+ \sum_{j=1}^N \pi e^{A(T-\theta_j)} [Bw(T-\theta_j, c_j) - Cc_j] + \sum_{k=1}^{n-h+1} \beta_k \pi e^{A(T-\chi_k)} Bb_k = 0. \end{aligned}$$

Последнее равенство имеет место в силу выбора (8) и $\pi e^{At} Cv = \pi e^{At} Bw(t, v)$.

Проверим, что управление (9) удовлетворяет ограничению (4):

$$\begin{aligned} &\int_0^T \varphi(w(T-t, v(t))) dt + \sum_{j=1}^N \varphi(w(T-\theta_j, c_j)) + \sum_{k=1}^{n-h+1} \varphi(\beta_k b_k) \leq \\ &\leq \lambda \left[\int_0^T \psi(v(t)) dt + \sum_{j=1}^N \psi(c_j) \right] + (1-\lambda) \sum_{k=1}^{n-h+1} \beta_k \leq 1, \end{aligned}$$

где $\varphi(\beta_k b_k) = \varphi((1-\beta_k)0 + \beta_k b_k) \leq \beta_k \varphi(b_k) \leq \beta_k(1-\lambda)$.

1. *Никольский М. С.* Прямой метод в линейных дифференциальных играх с общими интегральными ограничениями // Диф. уравнения. – 1972. – 8, № 6. – С. 964–971.
2. *Рокафеллар Р.* Выпуклый анализ. – Москва: Мир, 1973. – 470 с.
3. *Белоусов А. А.* Дифференциальные игры с интегральными ограничениями общего вида // Теорія оптимальних рішень. – Київ: Ін-т кібернетики ім. В. М. Глушкова НАН України, 2012. – С. 30–35.
4. *Белоусов А. А.* Дифференциальные игры с интегральными ограничениями на управления в норме L_1 // Там само. – 2011. – С. 3–9.
5. *Миллер Б. М., Рубинович Е. Я.* Оптимизация динамических систем с импульсными управлениями. – Москва: Наука, 2005. – 429 с.
6. *Колмогоров А. Н., Фомин С. В.* Элементы теории функций и функционального анализа. – Москва: Наука, 1981. – 544 с.
7. *Чикрий А. А., Белоусов А. А.* О линейных дифференциальных играх с интегральными ограничениями // Тр. Ин-та математики и механики УрО РАН. – 2009. – 15, № 4. – С. 290–301.
8. *Филиппов А. Ф.* Дифференциальные уравнения с разрывной правой частью. – Москва: Наука, 1985. – 224 с.
9. *Куратовский К.* Топология. Ч. 2. – Москва: Мир, 1969. – 624 с.
10. *Kisielewicz M.* Differential inclusions and optimal control. – Dordrecht: Kluwer, 1991. – 260 p.

О. А. Белоусов

Диференціальні ігри з інтегральними обмеженнями та імпульсними керуваннями

Розглядаються ігрові задачі переслідування для лінійних систем із загальними опуклими інтегральними обмеженнями на керування. Пропонується розширення диференціальної гри за допомогою імпульсних керувань. Формулюється аналог умови Л. С. Понтрягіна, який дозволяє отримати достатні умови розв'язання задачі за певний гарантований час.

A. A. Belousov

Differential games under integral constraints with impulse controls

Linear systems under general convex integral constraints on controls are discussed. A generalization of differential games by means of impulse controls is proposed. An analog of Pontryagin's condition is formulated. On its basis, the sufficient conditions of the game termination in a certain guaranteed time are obtained.

Л. А. Власенко, член-корреспондент НАН Украины С. И. Ляшко,
А. Г. Руткас

Об импульсном оптимальном управлении динамическими системами типа Соболева с запаздыванием

Изучается задача импульсного оптимального управления системами, которые описываются линейными операторно-дифференциальными уравнениями типа Соболева с запаздыванием. Основное предположение состоит в ограничении роста резольвенты характеристического пучка операторов уравнения в некоторой правой полуплоскости. Рассматриваются приложения к дифференциальным уравнениям в частных производных, которые не принадлежат типу Ковалевской.

Изучается задача импульсного оптимального управления для системы, динамика которой описывается следующим операторно-дифференциальным уравнением с запаздыванием:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[Ay(t)] + B_0y(t) &= B_1y(t - \omega) + f(t) + Ku, \\ u &= \sum_{k=1}^N z_k \delta(t - \tau_k), \quad t_0 \leq t \leq T. \end{aligned} \quad (1)$$

Согласно принятой терминологии, уравнение (1) является уравнением типа Соболева, так как является не разрешенным относительно производной по времени (см., например, [1, гл. 3, 7]). Используем следующие обозначения: X, Y, Z — комплексные гильбертовы пространства; $\langle \cdot, \cdot \rangle_Y$ — скалярное произведение в пространстве Y ; E — единичный оператор; $L_2(a, b; Y)$ — пространство Y -значных функций, интегрируемых с квадратом на $[a, b]$; $W_2^1(a, b; Y)$ — пространство Соболева порядка 1 функций из $L_2(a, b; Y)$; $H_X = L_2(t_0, T; X)$, $H_Y = L_2(t_0, T; Y)$; $\mathcal{L}(Y, X)$ — пространство ограниченных линейных операторов из Y в X ; $\mathcal{L}(Y) = \mathcal{L}(Y, Y)$; $C^p(I, Y)$ — класс Y -значных функций, p раз непрерывно дифференцируемых на $I \subset \mathbb{R}$; $C^0(I, Y) = C(I, Y)$; A, B_0 — замкнутые линейные операторы из Y в X с областями определения D_A, D_{B_0} ; $D = D_A \cap D_{B_0} \neq \{0\}$ — общая область определения операторов A, B_0 ; $B_1 \in \mathcal{L}(Y, X)$; $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака; $\chi(t)$ — функция Хевисайда, равная нулю для отрицательных значений аргумента и единице — для положительных; $K \in \mathcal{L}(Z, X)$; $f(t) \in L_2(t_0, T; X)$; $z_k \in Z$; $\tau_k \in [t_0, T]$. Функции $v(t) \in W_2^1(a, b; Y)$ будем считать непрерывными на $[a, b]$, т. е. $v(t) \in C([a, b], Y)$, изменив их, если это необходимо, на множестве меры нуль.

Регулирование системой (1) осуществляется с помощью импульсного управления u , в котором τ_1, \dots, τ_N — моменты приложения импульсов, z_1, \dots, z_N — соответствующие этим моментам интенсивности или веса; оператор K действует по правилу $Ku = \sum_{k=1}^N Kz_k \delta(t - \tau_k)$.

Из чисел $t_0, T, \tau_1, \dots, \tau_N$ выберем все различные числа и расположим их в порядке возрастания так, что $t_0 < t_1 < \dots < t_{N_0} < t_{N_0+1} = T$. Тогда импульсное управление u в (1) допускает представление

$$u = \sum_{j=0}^{N_0+1} h_j \delta(t - t_j), \quad h_j = \sum_{\tau_k=t_j} z_k.$$

Если среди чисел τ_k нет равных t_0 или T , то $h_0 = 0$ или $h_{N_0+1} = 0$. Под *решениями уравнения* (1) мы будем понимать распределения типа функций $y(t) \in L_2(t_0 - \omega, T; Y)$ таких, что $y(t) \in D$ для почти всех $t \in [t_0, T]$, $Ay(t) \in W_2^1(t_j, t_{j+1}; X)$ для $j = 0, \dots, N_0$, $B_0y(t) \in L_2(t_0, T; X)$, для почти всех $t \in [t_0, T]$ удовлетворяется уравнение

$$\frac{d}{dt}[Ay(t)] + B_0y(t) = B_1y(t - \omega) + f(t) \quad (2)$$

и в точках множества t_j выполняются равенства (импульсные воздействия)

$$(Ay)(t_j + 0) - (Ay)(t_j - 0) = Kh_j, \quad j = 0, 1, \dots, N_0. \quad (3)$$

Здесь значения $(Ay)(t_0 + 0)$, $(Ay)(t_{N_0+1} - 0)$ и $(Ay)(t_j \pm 0)$ для $j = 1, \dots, N_0$ имеют смысл, поскольку функция $Ay(t) \in W_2^1(t_j, t_{j+1}; X)$ является непрерывной на $[t_j, t_{j+1}]$ после возможного изменения на множестве нулевой меры; значение $(Ay)(t_0 - 0)$ задается

$$(Ay)(t_0 - 0) = q, \quad (4)$$

значение $(Ay)(t_{N_0+1} + 0) = (Ay)(T + 0)$ определяется как

$$(Ay)(t_{N_0+1} + 0) = (Ay)(t_{N_0+1} - 0) + Kh_{N_0+1}.$$

Также для уравнения (1) зададим начальную функцию

$$y(t) = g(t), \quad \text{п.в. } t_0 - \omega \leq t \leq t_0, \quad (5)$$

где $g(t) \in L_2(t_0 - \omega, t_0; Y)$. Начальная задача (1), (4), (5) сводится к задаче (2), (4), (5) с импульсными воздействиями (3).

Уравнению (1) ставим в соответствие пучок операторов $\lambda A + B_0$, определенный на D . Ограничение состоит в том, что в правой полуплоскости $\text{Re } \lambda \geq C_1$ пучок операторов $\lambda A + B_0$ имеет резольвенту $R(\lambda) = (\lambda A + B_0)^{-1} \in \mathcal{L}(X, Y)$ и псевдорезольвента $AR(\lambda) \in \mathcal{L}(Y)$ удовлетворяет оценке

$$\|AR(\lambda)\| \leq \frac{C_2}{1 + |\lambda|}, \quad \text{Re } \lambda \geq C_1, \quad C_2 > 0. \quad (6)$$

Применяя эргодические теоремы Хилле для псевдорезольвент [2, с. 299–303] (подробное изложение содержится в [3, п. 4.3.2]), строим в X проектор Q_1 как слабый предел псевдорезольвенты $AR(\lambda)$ и дополнительный к нему проектор Q_2 , а именно:

$$Q_1x = \lim_{\substack{|\lambda| \rightarrow \infty \\ \text{Re } \lambda \geq C_1}} \lambda AR(\lambda)x, \quad x \in X, \quad Q_2 = E - Q_1,$$

также строим оператор

$$G = A + Q_2 B_0 : D \rightarrow X, \quad D_G = D$$

и оператор

$$W = -Q_1 B_0 G^{-1}, \quad D_W = AD \dot{+} B_0 (\text{Ker} A \cap D),$$

который является генератором некоторой аналитической полугруппы $U(t)$ в $\mathcal{L}(X)$. Здесь G^{-1} обозначает обратный к оператору G , а $\dot{+}$ — прямую сумму.

Решение $y(t)$ задачи (1), (4), (5) на отрезке $[t_0 - \omega, T]$ находим последовательно для $j = 1, 2, \dots, N_0 + 1$ на отрезках $[t_{j-1}, t_j]$ с помощью решений $y(t) = y_j(t)$ уравнения (2) без импульсных воздействий на отрезках $[t_{j-1}, t_j]$ с начальными условиями на отрезках $[t_{j-1} - \omega, t_{j-1}]$ и в точках t_{j-1} вида

$$y(t) = y_{j-1}(t), \quad \text{п.в. } t_{j-1} - \omega \leq t \leq t_{j-1},$$

$$(Ay)(t_{j-1} + 0) = (Ay_{j-1})(t_{j-1} - 0) + Kh_{j-1}.$$

Существование и единственность решения $y_j(t)$ в случае ограничения (6) установлены в [4, теорема 1]. Условия разрешимости начальной задачи (1), (4), (5) приводятся в теореме 1. Для формулировки теоремы введем в рассмотрение следующие операторы и функции:

$$(Lv)(t) = \overline{G^{-1}} \int_{t_0}^t U(t-s) Q_1 v(s) ds + G^{-1} Q_2 v(t), \quad L \in \mathcal{L}(H_X, H_Y),$$

$$(Fv)(t) = \begin{cases} v(t - \omega), & t \geq t_0 + \omega, \\ 0, & t < t_0 + \omega, \end{cases} \quad F \in \mathcal{L}(H_Y),$$

$$w_1(t) = G^{-1} U(t - t_0) q, \quad w_2(t) = G^{-1} \sum_{k=1}^N \chi(t - \tau_k) U(t - t_k) K z_k,$$

$$y_0(t) = \begin{cases} g(t - \omega), & t \leq t_0 + \omega, \\ 0, & t > t_0 + \omega, \end{cases} \quad w_1(t), w_2(t), y_0(t) \in H_Y.$$

Теорема 1. Пусть в правой полуплоскости $\text{Re } \lambda \geq C_1$ пучок операторов $\lambda A + B_0$ имеет резольвенту $R(\lambda)$ и псевдорезольвенту $AR(\lambda)$ удовлетворяет оценке (6), оператор G^{-1} ограничен на своей области определения, $\text{Im} K \subset AD$, $\text{Im}(Q_1 B_1) \subset AD$, $f(t) \in L_2(t_0, T; X)$, значения функции $Q_1 f(t)$ принадлежат AD для почти всех $t \in [t_0, T]$, $B_0 G^{-1} Q_1 f(t) \in L_2(t_0, T; X)$, $q \in AD$ и $g(t) \in L_2(t_0 - \omega, t_0; Y)$. Тогда существует единственное решение $y(t)$ задачи (1), (4), (5) и это решение допускает представление

$$y(t) = \sum_{j=0}^{N_1-1} (LB_1 F)^j (w_1 + w_2 + Lf + LB_1 y_0)(t), \quad \text{н.в. } t \in [t_0, T], \quad (7)$$

$$N_1 = \min\{l \in \mathbb{N} : T - t_0 \leq l\omega\}.$$

Явная формула (7) для решения $y(t)$ задачи (1), (4), (5) устанавливается последовательно на отрезках времени $[\theta_{-1}, \theta_m]$, где $\theta_m = t_0 + m\omega$, если $m = -1, 0, \dots, N_1 - 1$, $\theta_{N_1-1} < T$,

$\theta_{N_1} = T \leq t_0 + N_1\omega$. На каждом шаге используется следующее соотношение, которому удовлетворяет решение $y(t)$ задачи (1), (4), (5):

$$y(t) = G^{-1} \left[U(t - t_0)q + \int_{t_0}^t U(t - s)Q_1[B_1y(s - \omega) + f(s)]ds + \right. \\ \left. + Q_2[B_1y(t - \omega) + f(t)] + \sum_{k=1}^N \chi(t - \tau_k)U(t - \tau_k)Kz_k \right], \quad \text{п.в. } t \in [t_0, T].$$

Постановки задач импульсного оптимального управления для различных классов систем типа Соболева содержатся в [1, 5, 6, 7]. В настоящей работе мы изучаем систему с запаздыванием. Обозначим через $z = \{z_1, \dots, z_N\}$ вектор пространства Z^N и через $\tau = \{\tau_1, \dots, \tau_N\}$ — вектор пространства \mathbb{R}^N . Введем множество векторов $\Theta = \{\tau \in \mathbb{R}^N : \tau_k \in [t_0, T]\}$. Согласно теореме 1, импульсному управлению $u = u(\tau, z) = \sum_{k=1}^N z_k \delta(t - \tau_k)$ отвечает единственное решение $y(t) = y(t, u)$ начальной задачи (1), (4), (5), которое строится в явном виде (7). Управление системой (1), (4), (5) осуществляется путем изменения моментов импульсных воздействий τ_1, \dots, τ_N и соответствующих интенсивностей импульсов z_1, \dots, z_N . Подобно ситуации в [8, разд. 18.1], где изучаются распределенные системы управления с запаздыванием, для оценки качества управления введем квадратичный функционал

$$J(\tau, z) = J(u) = \int_{t_0}^T \langle Ry(t), y(t) \rangle_Y dt + \langle Sz, z \rangle_{Z^N}. \quad (8)$$

Относительно операторов $R \in \mathcal{L}(Y)$ и $S \in \mathcal{L}(Z^N)$ предполагаем, что они являются неотрицательно определенными и $S \geq \gamma E$, $\gamma > 0$. Задача заключается в нахождении минимума $\min_{\tau \in \Theta, z \in Z^N} J(\tau, z)$ функционала качества (8) на решениях $y(t) = y(t, u)$ системы (1), (4), (5).

Управление $u_* = u_*(\tau_*, z_*) = \sum_{k=1}^N z_{*k} \delta(t - \tau_{*k})$, отвечающее элементам $\tau_* \in \Theta$, $z_* \in Z^N$, на котором достигается этот минимум, будем называть *оптимальным управлением*, а соответствующее решение $y_*(t) = y(t, u_*)$ системы (1), (4), (5) — *оптимальным решением*.

Имеет место следующая теорема.

Теорема 2. Пусть в правой полуплоскости $\text{Re } \lambda \geq C_1$ пучок операторов $\lambda A + B_0$ имеет резольвенту $R(\lambda)$ и псевдорезольвенту $AR(\lambda)$ удовлетворяет оценке (6), оператор G^{-1} ограничен на своей области определения, $\text{Im}K \subset AD$, $\text{Im}(Q_1B_1) \subset AD$, $f(t) \in L_2(t_0, T; X)$, значения функции $Q_1f(t)$ принадлежат AD для почти всех $t \in [t_0, T]$, $B_0G^{-1}Q_1f(t) \in L_2(t_0, T; X)$, $q \in AD$ и $g(t) \in L_2(t_0 - \omega, t_0; Y)$. Тогда существуют векторы $\tau_* \in \Theta$ и $z_* \in Z^N$ и отвечающее им оптимальное управление u_* , на котором достигается минимум $\min_{\tau \in \Theta, z \in Z^N} J(\tau, z)$ функционала качества (8).

Схема доказательства. Представим функционал $J(u)$ (8) как квадратичную форму, определенную на Z^N :

$$J(u) = \langle Mz, z \rangle_{Z^N} + 2\text{Re} \langle \Psi^* R \hat{w}, z \rangle_{Z^N} + \langle R \hat{w}, \hat{w} \rangle_{H_Y},$$

где

$$\Psi z = G^{-1} \sum_{k=1}^N \chi(t - \tau_k) U(t - \tau_k) K z_k, \quad \Psi \in \mathcal{L}(Z^N, H_Y),$$

$$\Psi^* v = \left\{ K^* \int_{\tau_k}^T e^{W^*(t-\tau_k)} [G^{-1}]^* v(t) dt \right\}_{k=1}^N, \quad \Psi^* \in \mathcal{L}(H_Y, Z^N),$$

$$M = S + \Psi^* R \Psi \in \mathcal{L}(Z^N), \quad \widehat{w}(t) = \sum_{j=0}^{N_1-1} (LB_1 F)^j (w_1 + Lf + LB_1 y_0)(t) \in H_Y.$$

Пусть сначала управление системой (1), (4), (5) осуществляется путем изменения интенсивностей z_1, \dots, z_N в фиксированные моменты времени τ_1, \dots, τ_N . Управление

$$u_{*\tau} = \sum_{k=1}^N z_{*\tau k} \delta(t - \tau_k), \quad z_{*\tau} = \{z_{*\tau 1}, \dots, z_{*\tau N}\} = -M^{-1} \Psi^* R \widehat{w} \quad (9)$$

есть единственное управление, на котором достигается минимум $\min_{z \in Z^N} J(\tau, z)$.

Теперь управление системой (1), (4), (5) будем осуществлять путем изменения моментов импульсных воздействий τ_1, \dots, τ_N и интенсивностей импульсов z_1, \dots, z_N . Оператор $\Psi = \Psi(\tau)$ и его сопряженный $\Psi^* = \Psi^*(\tau)$ являются сильно непрерывными по $\tau \in \Theta$. Поэтому сильно непрерывным по $\tau \in \Theta$ является оператор $M = M(\tau)$. Обратный оператор $M^{-1} = M^{-1}(\tau)$ равномерно ограничен и, следовательно, сильно непрерывен по $\tau \in \Theta$. Отсюда получаем, что $z_{*\tau}$ (9) как функция $\tau \in \Theta$ со значениями в Z^N непрерывна. Функция $\min_{z \in Z^N} J(\tau, z) = J(u_{*\tau})$ является непрерывной по $\tau \in \Theta$. Если $\tau_* = \{\tau_{*1}, \dots, \tau_{*N}\} \in \Theta$ — вектор, на котором достигается минимум $\min_{\tau \in \Theta} J(u_{*\tau})$, то оптимальное управление u_* есть

$$u_* = u_{*\tau_*} = \sum_{k=1}^N z_{*k} \delta(t - \tau_{*k}), \quad z_* = \{z_{*1}, \dots, z_{*N}\} = -M^{-1}(\tau_*) \Psi^*(\tau_*) R w.$$

Полученные результаты применяются к исследованию систем управления, описываемых дифференциальными уравнениями в частных производных, например, для следующей смешанной задачи:

$$\frac{\partial}{\partial t} [l(y) - ay(t, x)] + [l^2(y) + b(x)y(t, x)] = [B_1 y(t - \omega, x) + Ku + f(t, x)],$$

$$u = \sum_{k=1}^N z_k(x) \delta(t - \tau_k), \quad (10)$$

$$y(t, x) = g(t, x), \quad (l(y) - ay)(0, x) = q(x),$$

$$y(t, x)|_{\Gamma} = 0, \quad l(y)(t, x)|_{\Gamma} = 0, \quad t \in [0, T], \quad x \in \Omega,$$

где $l(y) = - \sum_{i,j=1}^m \frac{\partial}{\partial x_i} \left(a_{ij}(x) \frac{\partial}{\partial x_j} y(x) \right) + a_0(x)y(x)$ — равномерно эллиптическое дифференциальное выражение в ограниченной области $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ с достаточно гладкой границей Γ ;

$\tau_k \in [0, T]$; B_1, K — ограниченные линейные операторы в комплексном пространстве $L_2(\Omega)$. Интерес к подобным дифференциальным уравнениям в частных производных вызван рядом прикладных задач, например, в [9–12]. Дифференциальные выражения $l(y)$ использовались при описании распределенных систем с импульсным управлением в [13, 14]. При определенных ограничениях на функции $a_{ij}(x)$, $a_0(x)$, $b(x)$, $q(x)$, $z_k(x)$, $f(t, x)$, $g(t, x)$ и число a смешанная задача (10) записывается в абстрактной форме (1), (4), (5) в пространстве $L_2(\Omega)$. Устанавливается, что пучок дифференциальных операторов $\lambda A + B_0$ удовлетворяет оценке (6), что позволяет применить теоремы 1, 2 к исследованию задачи (10).

1. *Ляшко С. И.* Обобщенное управление линейными системами. — Киев: Наук. думка, 1998. — 472 с.
2. *Иосида К.* Функциональный анализ. — Москва: Мир, 1967. — 624 с.
3. *Власенко Л. А.* Эволюционные модели с неявными и вырожденными дифференциальными уравнениями. — Днепропетровск: Системные технологии, 2006. — 273 с.
4. *Vlasenko L. A.* An optimal control problem for Sobolev retarded systems // *Functional Dif. Equations.* — 2010. — **17**, No 3–4. — P. 401–412.
5. *Lyashko S. I., Semenov V. V.* Controllability of linear distributed systems in classes of generalized actions // *Cybernetics and Systems Analysis.* — 2001. — **37**, iss. 1. — P. 13–32.
6. *Власенко Л. А., Руткас А. Г., Самойленко А. М.* Проблема импульсного регулятора для одной динамической системы типа Соболева // *Укр. мат. журн.* — 2008. — **60**, № 8. — С. 1027–1034.
7. *Власенко Л. А., Руткас А. Г.* Стохастическое импульсное управление параболическими системами типа Соболева // *Диф. уравнения.* — 2011. — **47**, № 10. — С. 1482–1491.
8. *Лионс Ж.-Л.* Оптимальное управление системами, описываемыми уравнениями с частными производными. — Москва: Мир, 1972. — 415 с.
9. *Бреховских Л. М., Гончаров В. В.* Введение в механику сплошных сред. — Москва: Наука, 1982. — 336 с.
10. *Габов С. А., Свешников А. Г.* Задачи динамики стратифицированных жидкостей. — Москва: Наука, 1986. — 288 с.
11. *Миропольский Ю. З.* Динамика внутренних гравитационных волн в океане. — Ленинград: Гидрометеоиздат, 1981. — 304 с.
12. *Свешников А. Г., Альшин А. Б., Корпусов М. О., Плетнер Ю. Д.* Линейные и нелинейные уравнения соболевского типа. — Москва: Физматлит, 2007. — 736 с.
13. *Ляшко С. И.* Некоторые вопросы импульсно-точечного управления псевдопараболическими системами // *Укр. мат. журн.* — 1985. — **37**, № 3. — С. 368–371.
14. *Ляшко С. И., Маньковский А. А.* Управляемость параболических систем с импульсным воздействием // *Докл. АН СССР.* — 1989. — **306**, № 2. — С. 276–279.

*Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко*

Поступило в редакцию 25.02.2013

Л. А. Власенко, член-корреспондент НАН України **С. І. Ляшко**, **А. Г. Руткас**

Про імпульсивне оптимальне керування динамічними системами типу Соболева із запізненням

Вивчається задача імпульсного оптимального керування системами, що описуються лінійними операторно-диференціальними рівняннями типу Соболева із запізненням. Основне припущення полягає в обмеженні зростання резольвенти характеристичного змутка операторів рівняння у деякій правій півплощині. Розглядаються застосування до диференціальних рівнянь з частинними похідними, що не належать типу Ковалевської.

L. A. Vlasenko, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **S. I. Lyashko**,
A. G. Rutkas

On an impulse optimal control over Sobolev delay dynamic systems

We study the problem of impulse optimal control for systems governed by Sobolev delay linear operator differential equations. The main assumption is a restriction imposed on the resolvent growth of the characteristic operator pencil in a certain right half plane. Applications to partial differential equations that do not belong to the Kovalevskaya type are considered.



УДК 539.3

К. М. Довбня, Ю. В. Григорчук

Напружений стан оболонки двоякої кривини з двома паралельними тріщинами при згинальному навантаженні

(Представлено академіком НАН України В. П. Шевченком)

Розглядається ізотропна оболонка двоякої кривини, послаблена двома наскрізними паралельними тріщинами, берега яких контактують при згині оболонки. Розв'язок задачі отримано за допомогою теорії узагальнених функцій та двовимірного інтегрального перетворення Фур'є. Для розв'язання сингулярних інтегральних рівнянь застосовується метод механічних квадратур. Проведено чисельне дослідження залежності коефіцієнтів інтенсивності від розміру тріщин, відстані між ними та кривини серединної поверхні оболонки.

Дослідження напружено-деформованого стану оболонок із тріщинами зазвичай проводяться за умови, що поверхні розрізів не контактують між собою [1, 2]. Однак у випадку, коли оболонка знаходиться під дією згинального навантаження, має місце контакт берегів тріщини. В роботах [1–3] для розв'язання задачі про згин пологої сферичної оболонки використовується модель, що враховує контакт берегів вздовж лінії тріщини на зовнішній поверхні оболонки.

У роботах [4, 5] одержано теоретичні результати, які були перевірені методом скінченних елементів. Отримано результати щодо впливу контакту берегів тріщини на коефіцієнти інтенсивності. Розрахунки проводилися методом скінченних елементів.

У даній роботі методику [1] у поєднанні з моделлю [3] поширено на оболонки двоякої кривини з двома паралельними тріщинами під дією згинального навантаження. Оболонка, що розглядається, має сталу товщину h . Тріщини завдовжки $2l$ кожна розташовані паралельно одна одній на відстані $2d$ вздовж лінії кривини. Оболонка знаходиться під дією симетричного відносно лінії тріщин згинального навантаження. Задачу будемо розглядати за допомогою двовимірної теорії оболонок, в рамках якої тріщини моделюються як математичні розрізи серединної поверхні оболонки. Виходячи з лінійності задачі, напружений стан в оболонці подаємо у вигляді суми напруженого стану в оболонці без тріщин при заданому зовнішньому навантаженні, яке вважається відомим (воно буде позначатися величинами

© К. М. Довбня, Ю. В. Григорчук, 2013

з зірочками), та шуканого додаткового (збуреного) напруженого стану, викликаного наявністю тріщин.

Дослідимо вплив контакту берегів тріщин внаслідок згину оболонки на її напружено-деформований стан.

Система координат $Oxyz$ орієнтована вздовж ліній головних кривин оболонки з центром в середині розрізу L .

Зважаючи на симетрію задачі відносно осі абсцис, запишемо крайові умови контакту на лінії розрізу [1–3, 6]:

$$[v] = \frac{h}{2} |\theta_2| \geq 0, \quad M_2 = -M_2^* + \frac{h}{2} T_2 \operatorname{sgn}[\theta_2], \quad T_2 \leq 0, \quad x \in L. \quad (1)$$

У формулах (1) $[v]$ — стрибок компонента вектора переміщень на серединній поверхні оболонки; $[\theta_2]$ — стрибок кута повороту нормалі; T_2 — мембранне зусилля; M_2 — згинальний момент.

Методику дослідження напруженого стану оболонок двоякої кривини з концентраторами напружень розроблено в [1, 2]. Збурений напружений стан описується за допомогою рівнянь теорії пологих оболонок.

Враховуючи, що тріщини перебувають в однакових умовах, запишемо інтегральні подання зусилля T_2 та моменту M_2 на правому розрізі через похідні від стрибків переміщення та кута повороту нормалі [1, 2] на

$$T_2(x, y) = -\frac{B}{4l\pi} \int_{-1}^1 \left((K_{11}(t - \tau, 0) - K_{11}(t - \tau, 2\gamma)) \frac{d[v]}{dt} + (K_{13}(t - \tau, 0) - K_{13}(t - \tau, 2\gamma)) a(1 - \nu)(3 + \nu) \frac{d[\theta_2]}{dt} \right) dt, \quad (2)$$

$$M_2(x, y) = -\frac{Ba}{4l\pi} \int_{-1}^1 \left((K_{31}(t - \tau, 0) - K_{31}(t - \tau, 2\gamma)) \frac{d[v]}{dt} + (K_{33}(t - \tau, 0) - K_{33}(t - \tau, 2\gamma)) a(1 - \nu)(3 + \nu) \frac{d[\theta_2]}{dt} \right) dt, \quad (3)$$

де

$$K_{11}(x, y) = \frac{1}{r} - 2\tilde{\beta}^2 r \sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(1)}(\tilde{\beta}r) \cos(2n - 1)\varphi;$$

$$K_{31}(x, y) = 2\tilde{\beta}^2 r \sum_{n=1}^{\infty} n^{(2)}(\tilde{\beta}r) \cos(2n - 1)\varphi;$$

$$K_{13}(x, y) = \frac{1}{(1 - \nu)(3 + \nu)} K_{31}(x, y);$$

$$K_{33}(x, y) = \frac{1}{r} - \frac{2\tilde{\beta}^2 r}{(1 - \nu)(3 + \nu)} \sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(3)}(\tilde{\beta}r) \cos(2n - 1)\varphi;$$

$$a_n^{(1)}(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} |d^2| \cos^3 \theta \cos((2n-1)\theta) \operatorname{Im} G_{n,n-1}(s|d|\sqrt{i}) d\theta;$$

$$a_n^{(2)}(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} d^2 \cos \theta (\nu \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \cos(2n-1)\theta \operatorname{Re} G_{n,n-1}(s|d|\sqrt{i}) d\theta;$$

$$a_n^{(3)}(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} |d^2| (\nu \cos^2 \theta + \sin^2 \theta)^2 \frac{\cos((2n-1)\theta)}{\cos \theta} \operatorname{Im} G_{n,n-1}(s|d|\sqrt{i}) d\theta;$$

$B = Eh$, $a = h/\sqrt{12(1-\nu^2)}$, $|\tau| < 1$, $\gamma = d/l$ ($2d$ – відстань між центрами тріщин).

Підставляючи вирази (2), (3) у крайові умови (1) і виключаючи з рівнянь стрибок, одержимо сингулярне інтегральне рівняння для визначення стрибка повороту нормалі [2]

$$M_2^* = \frac{1}{4\pi l} \frac{Bah}{2\sqrt{3(1-\nu^2)}} \int_{-1}^1 \frac{d[\theta_2]}{dt} (3(1-\nu^2)(K_{11}(t-\tau, 0) - K_{11}(t-\tau, 2\gamma)) +$$

$$+ 2 \operatorname{sgn} M_2^* \sqrt{3(1-\nu^2)}(K_{31}(t-\tau, 0) - K_{31}(t-\tau, 2\gamma)) +$$

$$+ (1-\nu)(3+\nu)(K_{33}(t-\tau, 0) - K_{33}(t-\tau, 2\gamma))) dt. \quad (4)$$

Тут враховано, що $\operatorname{sgn}[\theta_2] = -\operatorname{sgn} M_2^*$.

Шукані функції з рівняння (4) слід підпорядкувати ще додатковій умові неперервності кута повороту на кінцях розрізу:

$$[\theta_2](\pm l) = 0. \quad (5)$$

Розв'язок сформульованої задачі побудовано за допомогою методу механічних квадратур, який дозволяє звести СІР до системи лінійних алгебраїчних рівнянь відносно значень невідомих підінтегральних функцій у певних точках (вузлах інтерполяційного полінома). Розв'язавши її і побудувавши інтерполяційний поліном, знаходимо значення невідомих функцій у довільних точках проміжку інтегрування, зокрема у вершинах тріщин.

Числовий розв'язок сформульованої задачі (4), (5) отримано для ізотропного матеріалу ($\nu = 0,3$). Коефіцієнти інтенсивності моментів та зусиль у вершинах тріщини обчислювали за формулами

$$K_M^\pm = \pm(3-2\nu-\nu^2) \frac{Bah}{8\sqrt{3(1-\nu^2)}} \lim_{t \rightarrow \pm 1} \sqrt{1-t^2} \frac{d[\theta_2]}{dt}(t),$$

$$K_T^\pm = \mp \frac{B}{4} \lim_{t \rightarrow \pm 1} \sqrt{1-t^2} \frac{d[v]}{dt}(t).$$

Дослідження проводилися для випадку, коли тріщини розташовані на внутрішній лицьовій поверхні оболонки ($M_2^* > 0$).

Залежності безрозмірних значень коефіцієнтів інтенсивності зусиль і моментів від параметра взаємного розташування дефектів $\rho = l/d$ будували для фіксованих значень параметра кривини $\lambda = R_2/R_1$ оболонки та параметра $\beta = cl = \frac{\sqrt[4]{12(1-\nu^2)}}{\sqrt{Rh}} l$, де $R = \min(|R_1|, |R_2|)$.

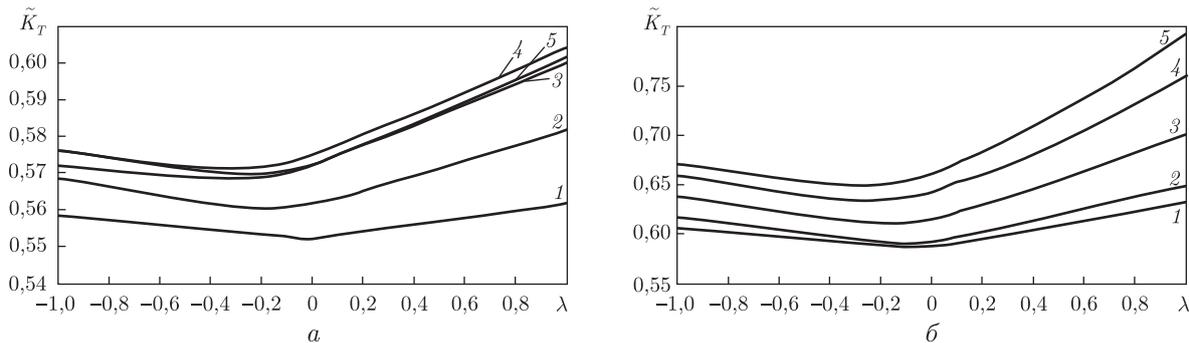


Рис. 1. Залежність коефіцієнта інтенсивності зусилля $\tilde{K}_T = hK_T/M^*l$ від кривини оболонки для фіксованого значення $\beta = 1/2$ (а), $\beta = 1$ (б) та різних значень параметра ρ – відстані між тріщинами

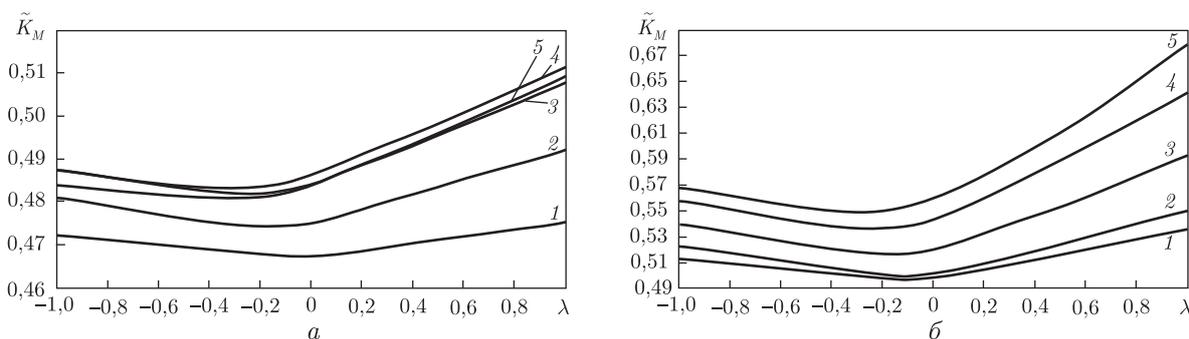


Рис. 2. Залежність коефіцієнта інтенсивності моменту $\tilde{K}_M = K_M/(ml)$ від кривини оболонки для фіксованого значення $\beta = 1/2$ (а), $\beta = 1$ (б) та різних значень параметра ρ – відстані між тріщинами

На рис. 1, 2 наведено залежність коефіцієнтів інтенсивності зусилля та моменту від кривини оболонки для $\beta = 0,5$ (криві 1, 2), $\beta = 1$ (3, 4) відповідно.

Отримані тут результати у граничних випадках збігаються з одержаними у роботі [3].

Таким чином, із збільшенням кривини оболонки та розміру тріщини значення коефіцієнта інтенсивності зусиль і моментів зростає, що призводить до зменшення несучої здатності оболонки.

Залежність коефіцієнтів від відстані між тріщинами є немонотонною, а також вона посилюється із зменшенням відстані.

1. *Механіка композитів*. В 12 т. / Под общей ред. А. Н. Гузя. – Киев: Наук. думка, 1993. – Т. 7. Концентрация напряжений / А. Н. Гузь, А. С. Космодамианский, В. П. Шевченко и др.. – Киев: А. С. К., 1998. – 387 с.
2. Довбня Е. Н., Силкина А. А. К оценке погрешности применения теории специальной ортотропии при расчете оболочек произвольной кривизны с двумя параллельными трещинами // Вісн. Донецьк. ун-ту. Сер. А. – 2004. – № 1. – С. 139–143.
3. Шацький І. П., Маковійчук М. В. Рівновага сферичної пологої оболонки з урахуванням закриття колінарних тріщин при згині // Фіз.-мат. моделювання та інформаційні технології. – 2010. – Вип. 12. – С. 189–195.
4. Liu R., Zhao J., Wu X. J. An improved shell theory applied for failure analysis of pressure vessels // Pressure Vessels and Piping Conference. – 2011. – 3. – P. 715–756.
5. Liu R., Zhang T., Wu X. J., Wang C. H. Determination of stress intensity factors for a cracked shell under bending with improved shell theories // J. of Aerospace Engineering. – 2006. – 19, Is. 1. – P. 21–28.

6. Шацький І. П. Інтегральні рівняння задачі згину пологої оболонки, ослабленої розрізом з контактними кромками // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1991. – № 2. – С. 26–29.

Донецький національний університет

Надійшло до редакції 13.03.2013

Е. Н. Довбня, Ю. В. Григорчук

Напряженное состояние оболочки двоякой кривизны с двумя параллельными трещинами при изгибающем нагружении

Рассматривается изотропная оболочка двоякой кривизны, ослабленная двумя сквозными параллельными трещинами, берега которых контактируют при изгибе оболочки. Решение задачи построено с помощью метода сингулярных интегральных уравнений и численного метода механических квадратур. Проведено численное исследование зависимости коэффициентов интенсивности от размеров трещин и кривизны оболочки.

K. M. Dovbnya, J. V. Grigorchuk

The stressed state of a dual curvature shell with two parallel cracks under bending

An isotropic dual curvature shell weakened by two collinear through-cracks with the edges contacting at a bending of the shell is considered. The solution of the problem is obtained, by using the theory of distributions and the integral two-dimensional Fourier transformation. The method of mechanical quadratures is used for the solution of singular integral equations. A numerical investigation of the dependence of the intensity ratios on the dimensions of the cracks, the distance between them, and the curvature of shell's middle surface is conducted.

О неустойчивости движения при интервальных начальных условиях

Исследуется система уравнений возмущенного движения общего вида при интервальных начальных условиях. Для этого класса систем уравнений прямым методом Ляпунова получены достаточные условия неустойчивости движения. В качестве примера рассматривается линейная система с неточными значениями параметров.

В данной работе исследуется задача о неустойчивости движения при интервальных начальных условиях. Это понятие неустойчивости близко к известному определению неустойчивости в смысле Ляпунова (см. [3]). При помощи прямого метода Ляпунова получены достаточные условия неустойчивости рассматриваемого типа. В качестве примера рассмотрена задача о неустойчивости движения при интервальных начальных условиях линейной системы с неточными параметрами.

Постановка задачи. Рассмотрим систему уравнений возмущенного движения при интервальных начальных условиях

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

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

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

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

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

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

Напомним, что для интервального вектора $Y = [\underline{y}, \bar{y}]$, $Y = (Y_1, \dots, Y_n)$ норма вводится формулой

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

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

Приведем определения, необходимые для дальнейшего изложения результатов.

Определение 1. Нулевое решение системы (1) при интервальных начальных значениях (2) неустойчиво в смысле Ляпунова, если для некоторого $\varepsilon > 0$ и $t_0 \in \mathbb{R}_+$ при любом $\delta > 0$ существует $\tilde{x}_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ такое, что при $(\tilde{x}_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|\tilde{x}_0\| < \delta)$ неравенство

$$(x(t) \in X(t)) \cap (\|x(t, t_0, \tilde{x}_0)\| < \varepsilon) \quad (4)$$

не выполняется хотя бы при одном значении $t \geq t_0$.

Определение 2. Нулевое решение системы (1) интервально неустойчиво, если выполняется хотя бы одно из условий:

- а) оно неустойчиво при интервальных начальных значениях;
- б) хотя бы одно решение $x(t, t_0, x_0) \in X(t)$ не стремится к нулю при $t \rightarrow +\infty$.

Об интервальной неустойчивости движения.

Определение 3 (см. [1]). Функция $V(t, x)$ называется локально большой, если для любого $0 < c < +\infty$ и $t_0 \geq 0$ существует $\Delta = \Delta(t_0, c) > 0$ такое, что вне сферы

$$G_\Delta = \{x \in \mathbb{R}^n : \|x\| < \Delta\} \quad (5)$$

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

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

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

$$\frac{dV(t, x)}{dt} = \limsup\{[V(t+h, x+hf(t, x)) - V(t, x)]h^{-1} : h \rightarrow 0^+\} \quad (6)$$

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

Имеет место следующее утверждение.

Теорема 1. Пусть для системы (1) выполняются следующие условия:

- 1) существуют локально большая функция $V(t, x)$ и функция $W(t, x)$ такие, что
- а) на любом решении $x(t) \in X(t)$ задачи (1), (2)

$$\frac{dV(t, x)}{dt} = \lambda(t, x)V(t, x) + W(t, x),$$

где $\lambda \in C(\mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^n, \mathbb{R}_+)$;

- б) функция $W(t, x) \geq 0$ на решениях $x(t) \in X(t)$;

2) в любой окрестности $S(H)$ состояния $(x=0; t \geq t_0)$ существуют точки $(x \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \in S(H)$ такие, что при некотором $t > t_0$ функция $V(t, x) > 0$;

- 3) существует $\varepsilon > 0$ такое, что при любом δ ($\delta < \varepsilon$) неравенство

$$V(t, x(t)) \geq V(t_0, x_0) \exp \left[\int_{t_0}^t \lambda(\tau, x(\tau)) d\tau \right]$$

не сохраняется при всех $t \geq t_0$ хотя бы на одном решении $(x(t) \in X(t)) \cap (\|x(t)\| < \varepsilon)$ с начальными значениями $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0\| < \delta)$, для которых $V(t_0, x_0) > 0$.

Тогда нулевое решение системы (1) интервально неустойчиво.

Доказательство. Пусть $x(t) \in X(t)$ — любое решение системы (1) при условиях (2). Предположим, что при выполнении условий (1)–(3) теоремы 1 нулевое решение системы (1) устойчиво при интервальных начальных условиях, т.е. для любых $\varepsilon > 0$ и $t_0 \in \mathbb{R}_+$ существует $\delta(t_0, \varepsilon) > 0$ такое, что при начальных значениях $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0\| < \delta)$ верна оценка $(x(t) \in X(t)) \cap (\|x(t)\| < \varepsilon)$ при всех $t \geq t_0$ и, кроме того, $\|x(t, t_0, x_0)\| \rightarrow 0$ при любом значении $x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ при $t \rightarrow +\infty$. Пусть $(x_0^* \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0^*\| < \delta)$ — то значение x_0 ,

при котором $V(t_0, x_0^*) > 0$. Обозначим функцию $V^*(t, x(t))$ на решении $x(t) = x(t, t_0, x_0^*)$ и рассмотрим равенство (1) (а) на этом решении:

$$\frac{dV^*(t, x(t))}{dt} = \lambda V^*(t, x(t)) + W^*(t, x(t)), \quad (7)$$

где W^* — функция $W(t, x(t))$ на этой же кривой. Поскольку $W(t, x(t)) \geq 0$ на любом решении $x(t) \in X(t)$, в неравенстве (7) опустим W^* и получим оценку

$$V^*(t, x(t)) \geq V^*(t_0, x_0^*) \exp \left[\int_{t_0}^t \lambda(\tau, x(\tau)) d\tau \right],$$

которая выполняется при всех $t \geq t_0$. Это неравенство противоречит условию (3) теоремы 1 и доказывает, что нулевое решение системы (1) неустойчиво при интервальных начальных условиях. Покажем теперь, что выполняется условие б определения 2. Предположим обратное, что все решения $x(t, t_0, x_0) \in X(t)$ стремятся к нулю при $t \rightarrow +\infty$. Пусть $\tilde{x}_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ — фиксированное значение x_0 , при котором $V(t_0, \tilde{x}_0) > 0$ и $x(t, t_0, \tilde{x}_0) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow +\infty$. При выполнении условий (1), (2) теоремы 1 для функции $V(t, x(t))$ имеем неравенство

$$V(t, x(t)) \geq V(t_0, \tilde{x}_0) \exp \left[\int_{t_0}^t \lambda(\tau, x(\tau)) d\tau \right],$$

которое указывает на возрастание функции $V(t, x(t))$ вдоль этого решения. В то же время $V(t, x(t)) \rightarrow 0$, так как по предположению $x(t, t_0, \tilde{x}_0) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Полученное противоречие доказывает, что выполняется условие б определения 2. Таким образом, при выполнении условий теоремы 1 выполняются оба условия определения 2. Этим доказано более сильное свойство, чем интервальная неустойчивость состояния $x = 0$ системы (1).

Теорема 1 имеет ряд следствий.

Следствие 1. Пусть выполняется условие (1) теоремы 1 и, кроме того,

- 1) функция $V(t, x) = c$, $0 < c < \infty$ на решениях $x(t) \in X(t)$;
- 2) на любых решениях $x(t) \in X(t)$ системы (1)

$$\int_{t_0}^t \lambda(\tau, x(\tau)) d\tau \rightarrow +\infty \quad \text{при} \quad t \rightarrow +\infty.$$

Тогда нулевое решение системы (1) неустойчиво при интервальных начальных условиях (2).

Действительно, при выполнении условий (1) теоремы 1 имеем

$$V(t, x(t)) \geq V(t_0, x_0) \exp \left[\int_{t_0}^t \lambda(\tau, x(\tau)) d\tau \right], \quad (8)$$

где $V(t_0, x_0) > 0$ при $x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$. При выполнении условия (2) следствия 1 правая часть неравенства (8) неограниченно возрастает, в то время как функция $V(t, x)$ не возрастает согласно условию (1). Следовательно, найдется решение $x(t) \in X(t)$, которое покинет область

$\|x(t)\| < \varepsilon$ при $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0\| < \delta)$, что и доказывает неустойчивость при интервальных начальных условиях.

Следствие 2. Пусть выполняется условие (1) следствия 1 и $\lambda(t, x(t)) = \lambda = \text{const} > 0$. Тогда нулевое решение системы (1) неустойчиво при интервальных начальных условиях (2).

Доказательство этого утверждения следует из оценки (8), так как в этом случае

$$V(t, x(t)) \geq V(t_0, x_0) \exp[\lambda(t - t_0)] \quad \text{при всех} \quad t \geq t_0$$

и $x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$, что невозможно в силу условия (1) следствия 1.

Следствие 3. Пусть существуют функции $V(t, x)$, $W(t, x)$, указанные в теореме 1, и, кроме того,

1) функция $V(t, x)$ удовлетворяет условию (1) следствия 1 и $W(t, x) > 0$ в любой окрестности $S(H)$ состояния $(x = 0, t \geq t_0)$;

2) при любых $x(t) \in X(t)$ верно соотношение

$$\frac{dV(t, x(t))}{dt} = W(t, x(t));$$

3) функция $\lambda(t) = W(t, x)/V(t, x)$ такая, что $\int_{t_0}^t \lambda(\tau) d\tau \rightarrow +\infty$ при $t \rightarrow +\infty$.

Тогда нулевое решение системы (1) неустойчиво при интервальных начальных условиях.

Докажем это утверждение. Для $\lambda(t) = W(t, x)/V(t, x)$ в области значений $x \in S(H)$ имеем $dV(t, x)/dt = \lambda(t)V(t, x)$. Отсюда

$$V(t, x(t)) \geq V(t_0, x_0) \exp \left[\int_{t_0}^t \lambda(\tau) d\tau \right] \quad \text{при всех} \quad t \geq t_0 \quad (9)$$

и $x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$. Из условия (1) и из неравенства (9) следует утверждение следствия 3.

Пример 1. Пусть $u(t) = Kx(t)$, $K - n \times n$ — постоянная матрица, $x \in \mathbb{R}^n$ — управление для линейной системы

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + B(t)u, \quad (10)$$

$$x(t_0) = x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0], \quad (11)$$

где $A(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i(t)A_i$, $B(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i(t)B_i$. Здесь $\alpha_i(t) \geq 0$ — кусочно-непрерывные функции такие, что $\alpha_i(t) \geq 0$, $\sum_{i=1}^N \alpha_i(t) = 1$, а A_i, B_i — постоянные матрицы соответствующих размерностей (см. [2] и библиографию там).

Система (10), (11) редуцирует к следующей:

$$\frac{dx}{dt} = (A(t) + B(t)K)x = \Phi(t)x, \quad (12)$$

$$x(t_0) = x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]. \quad (13)$$

Предположим, что для системы (12), (13) выполняются следующие условия:

1) при любых $x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ и $\alpha_i(t) \geq 0$, $i = 1, 2, \dots, N$, указанных выше, решение $x(t, t_0, x_0)$ определено при всех $t \geq t_0$;

2) для любых $\varepsilon > 0$ и $\delta > 0$ ($\delta < \varepsilon$) существует $t^* > t_0$ такое, что

$$\Phi^T(t^*) + \Phi(t^*) - \frac{1}{t^* - t_0} \ln\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right) E_n > 0, \quad (14)$$

где $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0^T x_0\| < \delta)$, а E_n — $n \times n$ -единичная матрица.

Тогда нулевое решение системы (12) интервально неустойчиво.

Утверждение о неустойчивости системы (12) сохраняется, если условие (14) заменить следующим:

$$A_i^T + A_i + K^T B_i^T + B_i K - \frac{1}{t^* - t_0} \ln\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right) E_n > 0, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Докажем эти утверждения.

Для системы (12) рассмотрим множество

$$X(t) = \left\{ x(t) : \frac{dx}{dt} = \Phi(t)x, x(t_0) = x_0, x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0], t_0 \in [0, \infty) \right\} \quad (15)$$

и функцию $V(x) = x^T x$. Пусть существует положительная постоянная $\chi > 0$ такая, что

$$\Phi^T(t) + \Phi(t) > \chi E_n, \quad (16)$$

где E — $n \times n$ -единичная матрица. Очевидно, что $dV(x(t))/dt > \chi V(x(t))$ и, следовательно,

$$V(x(t)) > V(x(t_0)) \exp[\chi(t - t_0)]. \quad (17)$$

или, что то же самое,

$$x^T(t)x(t) > x_0^T x_0 \exp[\chi(t - t_0)]. \quad (18)$$

Неустойчивость нулевого решения системы (12) при интервальных начальных условиях (13) будет показана, если для любых ε и δ ($\delta < \varepsilon$) при $(x_0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]) \cap (\|x_0^T x_0\| < \delta)$ найдется $t^* > t_0$ такое, что $x^T(t^*)x(t^*) > \varepsilon$.

Из неравенства (18) получим

$$\delta \exp[\chi(t^* - t_0)] = \varepsilon, \quad (19)$$

откуда

$$\chi = \frac{1}{t^* - t_0} \ln\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right). \quad (20)$$

Из оценки (16) при значении χ из (20) получаем линейное матричное неравенство

$$\Phi^T(t^*) + \Phi(t^*) > \frac{1}{t^* - t_0} \ln\left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right) E_n,$$

выполнения которого достаточно для интервальной неустойчивости нулевого решения системы (12).

Таким образом, показано, что управление указанного вида может не стабилизировать движение неустойчивой линейной системы или разрушить существующее интервально устойчивое движение, если ее параметры такие, что выполняются условия (1), (2) из примера 1.

Заключительные замечания. В работе [4] начато исследование проблемы устойчивости движения при интервальных начальных условиях. Прямой метод Ляпунова является эффективным средством анализа устойчивости движения такого рода. Теорема о неустойчивости, приведенная в данной работе, как и следствия 1–3, навеяны известными теоремами о неустойчивости А. М. Ляпунова [3], Н. Г. Четаева [6] и В. И. Зубова [5]. Остановимся на некоторых комментариях к приведенному определению неустойчивости при интервальных начальных условиях.

1. Если $0 \in [\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ и величина интервала покрывается δ -окрестностью (в терминах (ε, δ) -определений Ляпунова), то определение 1 совпадает с определением неустойчивости нулевого решения системы (1) в смысле Ляпунова.

2. Если интервальные значения такие, что $\underline{x}_0 = 0$ либо $\bar{x}_0 = 0$, тогда при покрытии δ -окрестностью интервала $[\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ определение 1 обращается в определение неустойчивости в конусе при условии, что множество решений системы (1) определено в конусе.

1. Мартынюк А. А. Практическая устойчивость движения. – Киев: Наук. думка, 1983. – 247 с.
2. Boyd L., Ghaoui E., Feron E., Balakrishnan V. Linear matrix inequalities in system and control theory. – Philadelphia: SIAM, 1994. – 193 p.
3. Ляпунов А. М. Общая задача об устойчивости движения. – Ленинград; Москва: ОНТИ, 1935. – 386 с.
4. Мартынюк А. А. Об устойчивости движения при интервальных начальных условиях // Доп. НАН України. – 2013. – № 1. – С. 47–52.
5. Зубов В. И. Математические методы исследования систем автоматического регулирования. – Ленинград: Машиностроение, 1974. – 334 с.
6. Четаев Н. Г. Устойчивость движения. – Москва: Наука, 1990. – 175 с.

Институт механіки ім. С. П. Тимошенко
НАН України, Київ

Поступило в редакцію 11.04.2013

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

Про нестійкість руху при інтервальних початкових умовах

Досліджується система рівнянь збуреного руху загального вигляду при інтервальних початкових умовах. Для цього класу систем рівнянь за допомогою прямого методу Ляпунова отримано достатні умови нестійкості руху. Як приклад розглянуто лінійну систему із неточними значеннями параметрів.

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

On the instability of motion under interval initial data

We consider a class of nonlinear systems under interval initial data. The sufficient conditions of instability via direct Lyapunov functions are derived. As an example, we considered linear uncertain systems of equations.

Ю. А. Черняков, А. Г. Шевченко

Локализация пластической деформации в форме ограниченной полосы разрыва перемещений

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. С. Гудрамовичем)

Исследован вопрос о формировании ограниченной полосы разрыва перемещений (локализации пластической деформации) для материалов с площадкой текучести. Для двух моделей распределения напряжений вдоль полосы построено ограниченное поле напряжений на продолжении полосы. Установлено, что длина полосы конечная и определяется в зависимости от действующего в теле максимального касательного напряжения, а также верхнего и нижнего пределов текучести, которые характерны для диаграмм одноосного нагружения исследуемого материала при контроле деформации.

В классической теории пластичности одной из основных является схема идеально-пластического поведения материала, имеющего явно выраженную площадку текучести на диаграмме одноосного нагружения. Однако в ряде экспериментальных работ показано, что такое поведение реализуется только при “мягком” нагружении, тогда как при “жестком” нагружении на диаграмме одноосного нагружения появляется “пик-зуб”, как показано на рис. 1 (кривая $OABCE$). Поведение материала на площадке текучести является неустойчивым, причем потеря устойчивости происходит в результате “перескока” из упругого состояния (точка A) в состояние упрочнения (точка D). Известно, что в результате такой потери устойчивости и появляются локализованные полосы сдвига Людерса–Чернова.

Явление локализации изучалось в ряде теоретических и экспериментальных работ [1–5]. Однако проблема локализации пластической деформации при однородном напряженном состоянии изучена недостаточно.

В работе В. В. Новожилова [6] впервые дана трактовка хрупкого разрушения как потери устойчивости “в большом” (подобно эффекту хлопка в оболочке) на уровне атомных связей, в результате которой образуется трещина отрыва, равновесная длина которой зависит от действующей нагрузки. Локализация пластической деформации также является результатом потери устойчивости подобного типа, которая в данном случае приводит к перескоку из

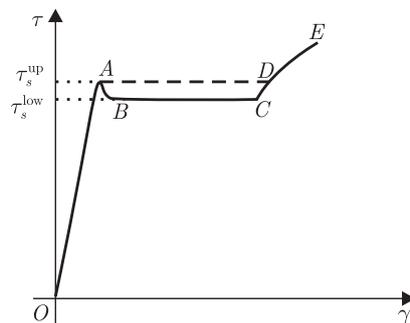


Рис. 1. Диаграмма материала

© Ю. А. Черняков, А. Г. Шевченко, 2013

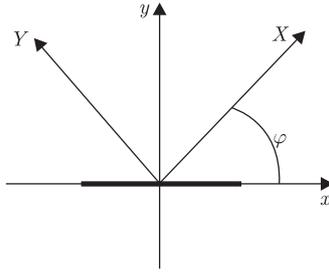


Рис. 2. Система координат

однородного упругого состояния к локализованному пластическому сдвигу. В связи с этим возникает вопрос: возможно ли образование ограниченной полосы локализации сдвига при однородном напряженном состоянии?

В настоящей работе исследуется локализация пластической деформации в форме полосы конечной длины в условиях плоского напряженного состояния. Получена формула, связывающая длину локализованной области с верхним и нижним пределами текучести.

Постановка задачи. Рассмотрим для определенности бесконечную пластинку, находящуюся в условиях однородного плоского напряженного состояния. Введем для пластинки декартову систему координат OXY и будем считать известными компоненты тензора напряжений σ_X , σ_Y и τ_{XY} .

Материал пластинки характеризуется диаграммой чистого сдвига, показанной на рис. 1. В зависимости от условий нагружения, имеется два вида диаграммы: с площадкой текучести (кривая $OADE$) и с “пиком-зубом” (кривая $OABCE$). Напряжения, отвечающие точкам A и B , будем называть верхним τ_s^{up} и нижним τ_s^{low} пределами текучести соответственно.

Возникновение начальной области локализации, в принятой здесь трактовке, рассматривается как потеря устойчивости “в большом” однородной деформации тела в форме образования локализованной полосы пластического течения.

При достижении нижнего предела текучести τ_s^{low} пластинка может находиться в двух состояниях равновесия — в упругом однородном или в упругом с локализованной полосой пластической деформации, как показано на рис. 2.

Свяжем с полосой локализации систему координат Oxy , как показано на рис. 2. Примем, что направление оси Ox будет совпадать с направлением максимальных касательных напряжений τ_{max} для заданного напряженного состояния.

В пределах полосы локализации действуют только касательные напряжения, которые оказывают наибольшее влияние. Учитывая диаграмму $\tau \sim \gamma$ (рис. 1), можно допустить, что на берегах полосы локализации на участке $0 \leq |x| \leq l$ действуют только касательные напряжения τ_s^{low} , а на участках $l \leq |x| \leq b$ касательные напряжения могут изменяться от значения τ_s^{low} до τ_s^{up} . Рассмотрим две схемы распределения напряжений, характеризующих сопротивление движению разрывов перемещений вдоль берегов полосы: кусочно-постоянную (рис. 3, *a*), и кусочно-линейную (рис. 3, *b*). Первая из них напоминает модель Леонова–Панасюка [7] и Dugdale [8], но с тем существенным отличием, что напряжения τ_s^{low} в пределах полосы не равны нулю ($\tau_s^{\text{low}} > 0$). Требуется определить длину полосы локализации b .

Решение задачи. Для решения задачи воспользуемся методом разрывных смещений, по которому полосу продольного сдвига представим в виде некоторой совокупности краевых

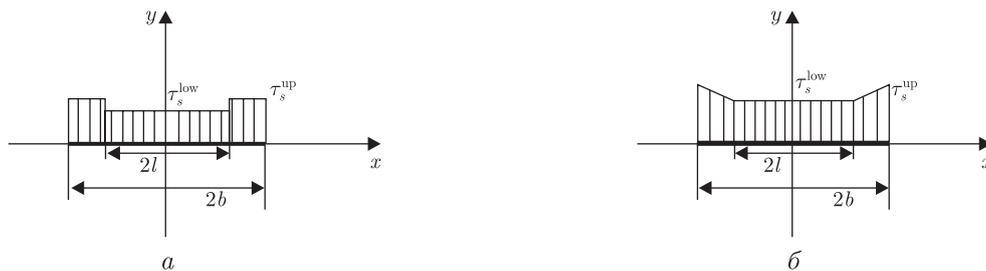


Рис. 3. Распределение напряжений, характеризующих сопротивление движению разрывов перемещений вдоль полосы

дислокаций с соответствующим вектором Бюргера b_0 .

Известно [6], что если в начале координат существует разрыв смещений в форме краевой дислокации с вектором Бюргера b_0 , параллельным оси x , то поле напряжений в некоторой точке (x, y) будет определяться следующими соотношениями:

$$\vec{b} \parallel x, \quad \sigma_x = -\frac{\mu b_0 y (3x^2 + y^2)}{2\pi(1-\nu)(x^2 + y^2)^2}, \quad \sigma_y = -\frac{\mu b_0 y (x^2 - y^2)}{2\pi(1-\nu)(x^2 + y^2)^2},$$

$$\tau_{xy} = \frac{\mu b_0 x (x^2 - y^2)}{2\pi(1-\nu)(x^2 + y^2)^2},$$
(1)

где μ — упругий модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона.

Пусть линия разрыва перемещений расположена вдоль оси x и дислокации, распределенные вдоль этой линии, имеют плотность $b_0 f(\xi)$. Разрыв перемещений, в пределах малого отрезка $d\xi$ в точке $(\xi, 0)$, вызывают напряжения в точке $(x, 0)$, которые могут быть представлены следующим образом:

$$d\tau_{xy} = \frac{\mu b_0}{2\pi(1-\nu)} \frac{f(\xi)}{\xi - x}.$$
(2)

На основании этого можно записать

$$\int_{-b}^b \frac{f(\xi)}{\xi - x} d\xi = \frac{2\pi(1-\nu)\tau(x)}{\mu b_0},$$
(3)

где $\tau(x)$ — распределение напряжений на оси x . В случае кусочно-постоянного распределения $\tau(x)$ задаем в виде:

$$\tau(x) = \begin{cases} -\tau_1 = \tau_{\max} - \tau_s^{\text{up}}, & l < |x| < b, \\ \tau_0 = \tau_{\max} - \tau_s^{\text{low}}, & 0 < |x| < l. \end{cases}$$
(4)

В случае кусочно-линейного распределения имеем:

$$\tau(x) = \begin{cases} -\tau_1 = \tau_{\max} - \tau_s^{\text{low}} - (\tau_s^{\text{up}} - \tau_s^{\text{low}}) \frac{|x| - l}{b - l}, & l < |x| < b, \\ \tau_0 = \tau_{\max} - \tau_s^{\text{low}}, & 0 < |x| < l. \end{cases}$$
(5)

Уравнение (3) является сингулярным интегральным уравнением первого рода с ядром Коши. Решение его при условии ограниченности функции $f(\xi)$

$$\int_{-b}^b \frac{\tau(\xi)}{\sqrt{b^2 - \xi^2}} d\xi = 0 \quad (6)$$

известно, и функция распределения разрывов смещений имеет вид:

$$f(x) = \frac{2(1 - \nu)\sqrt{b^2 - x^2}}{\mu\pi b_0} \int_{-b}^b \frac{\tau(\xi)}{(\xi - x)\sqrt{b^2 - \xi^2}} d\xi. \quad (7)$$

После подстановки в уравнение (6) распределения напряжений $\tau(x)$ из условий (4) и (5) получаем трансцендентное уравнение для определения размера $\theta = b/l$:

$$\pi(\beta - \alpha) + 2(\alpha - 1)F(\theta) = 0, \quad (8)$$

где

$$\beta = \frac{\tau_{\text{max}}}{\tau_s^{\text{up}}}, \quad \alpha = \frac{\tau_s^{\text{low}}}{\tau_s^{\text{up}}},$$

$$F(\theta) = \begin{cases} \arccos \frac{1}{\theta} & \text{— для кусочно-постоянного распределения,} \\ \sqrt{\frac{\theta + 1}{\theta - 1}} - \frac{1}{\theta - 1} \arccos \frac{1}{\theta} & \text{— для кусочно-линейного распределения.} \end{cases}$$

Длина полосы локализации остается пока не определенной. Для формулировки дополнительного условия, которое позволит определить искомую длину, вспомним, что деформация в полосе должна быть ограничена величиной, связанной с длиной площадки текучести BC , так как приведенное выше решение допустимо только до достижения деформацией участка упрочнения в точке C . Для реализации этого условия определим скачок перемещения в полосе локализации.

Максимальный разрыв перемещений будет достигаться в средней точке полосы и определится по формуле

$$\delta = b_0 \int_b^0 f(\xi) d\xi. \quad (9)$$

Если учесть построенные выше решения для функции распределения дислокаций, для безразмерного разрыва перемещений $\bar{\delta} = \delta/b$ получим

$$\bar{\delta} = \frac{4}{\pi}(1 - \alpha)(1 - \nu)\gamma_s \frac{\ln(\theta + \sqrt{\theta^2 - 1})}{\theta} \quad (10)$$

для кусочно-постоянного распределения или

$$\bar{\delta} = \frac{2(1 - \nu)\gamma_s}{\pi} \left[\frac{\beta - 1}{\theta(\theta - 1)} (\ln(\theta + \sqrt{\theta^2 - 1}) - \theta\sqrt{\theta^2 - 1}) + 2(\beta - \alpha) \frac{\ln(\theta + \sqrt{\theta^2 - 1})}{\theta} \right] \quad (11)$$

для кусочно-линейного распределения.

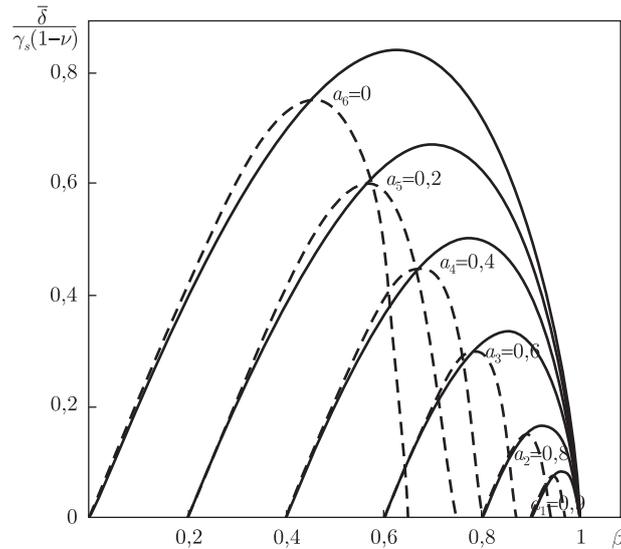


Рис. 4. Графики зависимости $\bar{\delta}/(1-\nu)/\gamma_s$ от параметра $\beta = \tau_{\max}/\tau_s^{\text{up}}$ для различных значений $\alpha = \tau_s^{\text{low}}/\tau_s^{\text{up}}$. Сплошные линии — результаты для кусочно-постоянного распределения, штриховые — для кусочно-линейного

Здесь γ_s — предел текучести по деформациям.

На рис. 4 представлены зависимости величины безразмерного разрыва перемещений $\bar{\delta}/(1-\nu)/\gamma_s$ от параметра нагрузки $\beta = \tau_{\max}/\tau_s^{\text{up}}$ для некоторых фиксированных значений параметра $\alpha = \tau_s^{\text{low}}/\tau_s^{\text{up}}$, характеризующего различие верхнего и нижнего пределов текучести. Из приведенных графиков следует, что для каждого α существует два различных значения β для одного и того же отношения $\bar{\delta}/(1-\nu)/\gamma_s$. Кроме того, кривые, отвечающие фиксированному значению $\bar{\delta}$, имеют явно выраженный максимум. Это означает, что для каждого α можно найти максимальное отношение $\bar{\delta}/(1-\nu)/\gamma_s$, которое определит минимальную длину полосы локализации.

Дадим количественную оценку минимальной длины полосы локализации. Для этого представим δ в следующем виде:

$$\delta = h\gamma_C, \tag{12}$$

где h — условная толщина полосы; γ_C — деформация сдвига на площадке текучести (деформация Людерса). В таком случае длина линии разрыва будет определяться по формуле

$$b = \frac{1}{(1-\nu)\bar{\delta}} \frac{\gamma_C}{\gamma_s} h. \tag{13}$$

По данным для стали 1045, приведенным в работе [4], имеем $\gamma_C = 1,5 \cdot 10^{-2}$, $\gamma_s = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Сложнее обстоит дело с величиной h . Для ее определения будем исходить из того, что характерная ширина полосы локализации материала определяется средним размером зерна поликристаллического материала, поскольку размер зерна оказывает большое влияние на деформацию Людерса и морфологию полос, особенно для малоуглеродистых сталей [4, 5]. В соответствии с данными, приведенными в работе [4], средний размер зерна стали 1045 $h = 10$ мкм. Тогда отношение $\bar{\delta}/(1-\nu)/\gamma_s$, к примеру для $\alpha = 0$, будет порядка 0,848 и длина полосы b порядка 100 мкм, т.е. $b \approx 10h$.

Таким образом, представленные результаты показывают, что локализованная полоса сдвига может иметь конечную длину, зависящую от соотношения между действующей нагрузкой, верхним и нижним пределом текучести. Аналогичные выводы можно сделать и для случая ограниченной длины полосы локализации при растяжении, только в этом случае следует говорить не о локализации сдвига, а о локализации в форме шейки.

1. Hall E. O. The deformation and aging of mild steel: II. Characteristics of the Luders deformation. III. Discussion of result // Proc. Phys. Soc. – 1951. – В 64. – P. 742–753.
2. Morrison W. B., Glenn R. C. Examination of the Luders front in a low-carbon steel by transmission electron microscopy // J. Iron Steel Inst. – 1968. – 206. – P. 611–612.
3. Аннин Б. Д., Черепанов Г. П. Упругопластическая задача. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
4. Zhang J., Jiang Y. Luders bands propagation of 1045 steel under multiaxial stress state // Intern. J. of Plasticity. – 2005. – 21. – P. 651–670.
5. Bigoni D., Dal Corso F. The unrestrainable growth of a shear band in a prestressed material // Proc. R. Soc. – 2008. – A464. – P. 2365–2390.
6. Новожиллов В. В. К основам равновесных упругих трещин в упругих телах // Прикл. мех. и мат. – 1969. – 33, вып. 5. – С. 797–812.
7. Леонов М. Я., Панасюк В. В. Развитие мельчайших трещин в твердом теле // Прикл. механика. – 1959. – 5, вып. 4. – С. 391–401.
8. Dugdale D. S., Mech J. Yielding of steel sheets containing slits // J. Mech. Phys. Solids. – 1960. – 8. – No 2. – P. 100–108.

Днепропетровский национальный университет
им. О. Гончара

Поступило в редакцию 03.04.2013

Ю. А. Черняков, А. Г. Шевченко

Локалізація пластичної деформації у формі обмеженої смуги розриву переміщень

Досліджено питання про формування обмеженої смуги розриву переміщень (локалізації пластичної деформації) для матеріалів з площадкою текучості. Для двох моделей розподілу напружень вздовж смуги побудовано обмежене поле напружень на продовженні смуги. Встановлено, що довжина смуги кінцева і визначається залежно від діючого в тілі максимального дотичного напруження, а також верхньої і нижньої меж текучості, які характерні для діаграм одновісного навантаження досліджуваного матеріалу при контролі деформації.

Y. A. Chernyakov, A. G. Shevchenko

The localization of a plastic strain in the form of the limited band of a displacement gap

The question of the formation of the limited band of a displacement gap (plastic strain localization) for materials with a yield plateau is considered. For two models of stress distribution along a strip, a limited field of stresses on a continuation of the band is constructed. It is found that the length of the strip is finite and is determined by the maximum shear stress of the body, as well as the upper and lower yield stresses that are characteristic of the diagrams of uniaxial loading with a control over strains.



УДК 530.182

О. І. Гічан

Особливості виникнення нестійкості Хопфа на зарядженій границі плоскої, циліндричної та сферичної форми

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Визначено вплив форми електрода на виникнення нестійкості Хопфа, що дає початок спонтанним періодичним коливанням струму у модельній електрохімічній системі. Електрохімічна реакція у вибраній моделі пов'язана з потенціалозалежною адсорбцією/десорбцією електроактивних частинок на плоскій, циліндричній або сферичній електродній поверхні та попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста при потенціостатичних умовах експерименту. Показано, що область потенціалів, де в системі може виникнути нестійкість Хопфа, є найбільшою для випадку плоского електрода. Така область потенціалів для сферичного електрода є найменшою.

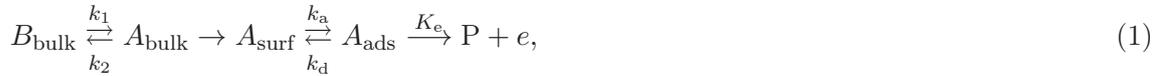
У різноманітних нерівноважних системах можна спостерігати спонтанне виникнення коливань та більш складних самоорганізованих структур [1–3]. Основні принципи їх формування та динаміки універсальні, тобто не залежать від природи окремої системи. Одним із механізмів формування нерівноважних структур є спільна дія локального нелінійного процесу перетворення, що має позитивний зворотний зв'язок (автокаталіз, поверхневі фазові переходи та інші), і транспортних процесів, таких як дифузія і міграційні струми, що просторово зв'язують локальну реакційну динаміку системи. Зв'язок реакційно-дифузійної динаміки з ефектом границь до сьогодні є предметом теоретичних і експериментальних досліджень [4–11].

Дана робота є продовженням біфуркаційних досліджень модельної електрохімічної системи, що адекватно описує процес анодного розчинення — пасивації металів або окислення малих органічних молекул на поверхні благородних металів [6–11]. У роботі наведено необхідні умови для реалізації нестійкості Хопфа у вибраному модельному процесі на поверхні циліндричного електрода та проведено порівняння з раніше отриманими нами результатами для плоского та сферичного електродів [8–11].

Умови реалізації у системі динамічної нестійкості Хопфа, що веде до появи періодичних коливань струму, визначаються за імпедансними діаграмами [12–15]. Як відомо, імпе-

данний спектр дає лінійну інформацію про електрохімічну систему у досить широкому діапазоні частот і пов'язаний із біфуркаційним аналізом її стійкості.

Теоретична частина. Схематично досліджуваний модельний електрохімічний процес можна подати у такому вигляді [8–11]:



де k_1, k_2 — константи швидкості прямої та зворотної хімічної реакції, а k_a, k_d, K_e — константи швидкості адсорбції, десорбції і переносу електрона відповідно.

Електроактивні частинки одного сорту, що виникають у результаті попередньої хімічної реакції, дифундують із дифузійного шару Нернста до поверхні циліндричного електрода, на якій вони адсорбуються та електрохімічно окислюються. Якщо знехтувати впливом омичних втрат і впливом подвійного шару, кінетичними рівняннями електрокаталітичної реакції на поверхні циліндричного електрода будуть

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = \nu_1(t) - \nu_2(t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right) - kc(r, t), \quad (3)$$

де $c(r, t)$ — концентрація електроактивних частинок; $\theta(t)$ — ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом; Γ — максимальна поверхнева концентрація при $\theta(t) = 1$, $k = k_1 + k_2$ — ефективна швидкість попередньої гомогенної хімічної реакції.

Запишемо граничні умови, які враховують той факт, що на поверхні електрода дифузійний потік дорівнює швидкості адсорбції–десорбції, а також те, що на відстані, більшій за величину δ , об'ємна концентрація частинок A постійна і дорівнює c_0 :

$$c(\delta, t) = c_0, \quad (4)$$

$$J_c(r_0, t) = -D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = -\nu_1(t). \quad (5)$$

Тут J_c — дифузійний потік електроактивних частинок, що адсорбуються на поверхні електрода; D — коефіцієнт дифузії; $\delta = r_0 + d$, d — товщина дифузійного шару Нернста, де відбувається зміна концентрації електроактивних частинок; c_0 — рівноважна концентрація хімічної реакції, що збігається з об'ємною концентрацією. Початок координат збігається з центром циліндричного електрода.

Швидкості адсорбції–десорбції $\nu_1(t)$ і переносу електрона $\nu_2(t)$ задовольняють рівняння

$$\nu_1(\theta(t), c(r_0, t)) = \Gamma k_a \exp\left(\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) c(r_0, t) (1 - \theta(t)) - \Gamma k_d \exp\left(-\frac{\gamma\theta(t)}{2}\right) \theta(t), \quad (6)$$

$$\nu_2(t) = \Gamma K_e(t) \theta(t) = \Gamma k_e \exp(\alpha b E(t)) \theta(t), \quad (7)$$

де α — фактор симетрії електронного переносу в напрямку окислення; E — потенціал електрода; $b = F/RT$, F — число Фарадея, R — газова постійна, T — абсолютна температура; γ — атракційна постійна в ізотермі Фрумкіна, що пов'язує ступінь покриття електродної поверхні адсорбатом з об'ємною концентрацією електроактивних частинок. Позитивне значення γ

відповідає притяганню, а негативне — відштовхуванню між адсорбованими частинками. При $\gamma = 0$ ізотерма Фрумкіна переходить в ізотерму Ленгмюра.

Густина фарадеєвського струму задається рівнянням

$$i_f(t) = F\Gamma k_e \exp[\alpha b E(t)] \theta(t) = F\nu_2(t). \quad (8)$$

Стационарні значення потенціалу електрода E_{st} і концентрації на поверхні циліндричного електрода $c_{st}(r = r_0)$ знаходили з рівнянь (2), (3) з граничними умовами (4), (5)

$$E_{st} = (\alpha b)^{-1} \ln \left[\frac{m_c(c_0 - c_{st}(r_0))}{\Gamma k_e \theta_{st} \Omega_0} \right], \quad (9)$$

$$c_{st}(r_0) = \frac{m_c c_0 + \Gamma k_d \theta_{st} \Omega_0 e^{-\gamma \theta_{st}/2}}{m_c + (1 - \theta_{st}) \Omega_0 \Gamma k_a e^{\gamma \theta_{st}/2}}. \quad (10)$$

Тут введені такі величини: $m_c = D/d$, $\lambda = \sqrt{k/D}$, $\Omega_0 = \frac{1}{\lambda d} \left(\frac{K_0(x_0)I_0(x_\delta) - K_0(x_\delta)I_0(x_0)}{I_0(x_\delta)K_1(x_0) + I_1(x_0)K_0(x_\delta)} \right)$, $x_0 = r_0 \sqrt{k/D}$, $x_\delta = (r_0 + d) \sqrt{k/D}$, $I_0(x)$, $K_0(x)$ — модифіковані функції Бесселя нульового порядку; $I_1(x)$, $K_1(x)$ — модифіковані функції Бесселя першого порядку першого та другого роду відповідно.

Вирази для стаціонарних значень потенціалу електрода і концентрації на поверхні плоского та сферичного електрода для модельного процесу (1), а також відповідні вирази для фарадеєвського імпедансу можна знайти в роботах [8–11].

Дослідження лінійної стійкості електрохімічної системи поблизу стаціонарного стану для потенціостатичних умов базується на аналізі змін нулів імпедансу при зміні потенціалу електрода [12–15]. Біфуркація Хопфа може виникнути у системі, коли її імпеданс дорівнює нулю при частоті, що не дорівнює нулю. Як відомо, нестійкість Хопфа є локальною, просторово незалежною динамічною нестійкістю, що можлива у нелінійній системі з кількома часовими шкалами (швидкими та повільними). У фазовому просторі системи вона викликає появу нового атрактора — граничного циклу (замкненої орбіти).

Імпеданс системи є відношенням відповіді системи до її збурення. Тому для обчислення комплексного фарадеєвського імпедансу даної системи розглянемо її поведінку під дією періодичного сигналу малої амплітуди, що накладався на стаціонарне значення поляризаційного потенціалу.

Опускаючи розрахунки, наведемо кінцевий вираз для фарадеєвського імпедансу в просторі зображень Лапласа $\left(\bar{F}(s) = \int_0^\infty f(t) e^{-st} dt \right)$, де $s = \sigma + j\omega$, $j = \sqrt{-1}$ для циліндричного електрода

$$\bar{Z}_f(s) = R_{ct} \left\{ 1 + \frac{\partial_\theta \nu_2 (1 + \Omega_s \partial_c \nu_1)}{\Gamma s (1 + \Omega_s \partial_c \nu_1) - \partial_\theta \nu_1} \right\}, \quad (11)$$

де частинні похідні позначені як $\partial_x u = \partial u / \partial x$ та введені такі позначення:

$$\Omega_s = \frac{1}{\lambda_s D} \left(\frac{K_0(x_{0s})I_0(x_{\delta s}) - K_0(x_{\delta s})I_0(x_{0s})}{I_0(x_{\delta s})K_1(x_{0s}) + I_1(x_{0s})K_0(x_{\delta s})} \right),$$

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{k+s}{D}}, \quad x_{0s} = r_0 \sqrt{\frac{k+s}{D}}, \quad x_{\delta s} = (r_0 + d) \sqrt{\frac{k+s}{D}},$$

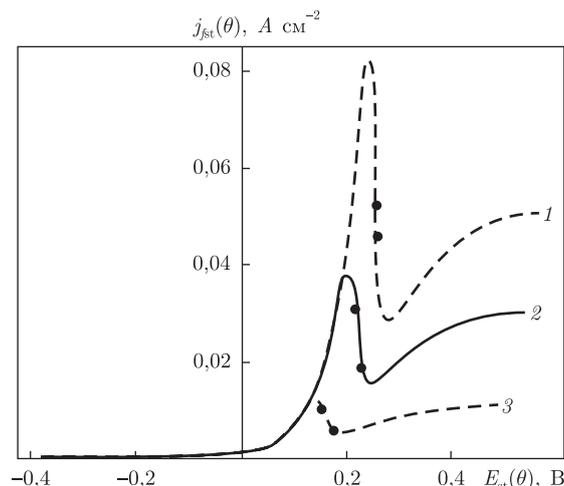


Рис. 1. Стаціонарні поляризаційні криві модельного процесу для різних форм електрода. Тут і на рис. 2–4: 1 – сфера; 2 – циліндр; 3 – площина. Точки на кривих – біфуркація Хопфа (див. табл. 1)

$$\partial_{\theta}\nu_1 = \Gamma \left\{ k_d \exp\left(-\frac{\gamma\theta_{st}}{2}\right) \left[\frac{\gamma\theta_{st}}{2} - 1\right] + k_a \exp\left(\frac{\gamma\theta_{st}}{2}\right) c_{st}(r_0) \left[\gamma\frac{1-\theta_{st}}{2} - 1\right] \right\},$$

$$\partial_c\nu_1 = \Gamma k_a (1 - \theta_{st}) \exp\left(\frac{\gamma\theta_{st}}{2}\right), \quad \partial_{\theta}\nu_2 = \Gamma k_e \exp(\alpha b E_{st}),$$

$$R_{ct} = 1 / \left(\frac{\partial i_f}{\partial E} \right)_{st} = \frac{1}{F \Gamma \alpha b k_e \exp(\alpha b E_{st}) \theta_{st}},$$

де R_{ct} – опір переносу заряду.

У випадку, коли швидкість попередньої хімічної реакції прямує до нуля, вираз імпедансу системи для циліндричного електрода (11) збігається з отриманим у роботах [6, 7].

Для визначення точок біфуркації Хопфа досліджували нулі імпедансу зі зміною потенціалу електрода. Нулі імпедансу модельного процесу (1) для циліндричного електрода знаходили з рівняння (12)

$$\Psi(s) = \Gamma s(1 + \Omega_s \partial_c \nu_1) - \partial_{\theta} \nu_1 + \partial_{\theta} \nu_2(1 + \Omega_s \partial_c \nu_1) = 0. \quad (12)$$

Перехід із простору Лапласа у простір Фур'є здійснювався заміною $s = j\omega$. Для модельних розрахунків були прийняті такі значення параметрів системи: $\Gamma = 10^{-9}$ моль \cdot см $^{-2}$; $\gamma = 8$; $\Gamma k_a = 0,1$ см \cdot с $^{-1}$; $\Gamma k_d = 10^{-5}$ моль/см 2 \cdot с; $k_e = 10$ с $^{-1}$; $D = 10^{-5}$ см 2 /с; $d = 10^{-3}$ см; $\alpha = 0,5$; $c_0 = 10^{-5}$ моль/см 3 ; $F = 96484$ Кл/моль; $R = 8,314$ Дж /моль К; $T = 300$ К; $b = 38,7$ В $^{-1}$; $k = 10$ с $^{-1}$; $r_0 = 10^{-4}$ см.

Чисельні розрахунки виконані з використанням математичного пакету Mathematica TM.

Результати та їх обговорення. Стаціонарні поляризаційні $i_{fst} - E_{st}$ криві модельного процесу (1) для плоского, циліндричного та сферичного електродів при фіксованій швидкості попередньої хімічної реакції ілюструє рис. 1. Вони мають N -подібну форму з областю негативного диференційного опору (NDR). На величину струму впливають два протилежних фактори: збільшення потенціалу і зменшення концентрації електроактивних частинок у приелектродному шарі за рахунок процесу адсорбції, що нелінійно залежить від потенціалу. Коли швидкість дифузії електроактивних частинок дорівнює швидкості процесів, що

відбуваються на електроді, на вольтамперній кривій з'являється максимум. Він є наслідком конкуренції між процесами адсорбції та дифузії. Коли швидкість споживання реагуючих частинок переважає, фарадеєвський струм зменшується через недостатню швидкість доставки останніх з дифузійного шару у той час, коли потенціал збільшується. Це область NDR, у якій звичайно і виникають розглядувані нестійкості. Така N-система може поводити себе подібно системам активатор — інгібітор, де потенціал відіграє роль активатора, а концентрація електроактивних частинок у приелектродному шарі виступає як інгібітор. Як відомо, саме система активатор — інгібітор є найпростішою системою, що демонструє спонтанну періодичну самоорганізацію. Коливання у такій системі виникають завдяки існуванню двох петель зворотного зв'язку — позитивної петлі у активатора, що прискорює власне зростання, та негативної у інгібітора, що в свою чергу пригнічує наростання активатора. При цьому часова шкала у інгібітора повинна бути повільнішою за таку у активатора. У системі (1) взаємодія процесів масопереносу та адсорбції–десорбції, що залежать від потенціалу і відбуваються перед реакцією переносу заряду, забезпечують цю необхідну умову.

Як видно з рис. 1, густина струму модельного процесу є найбільшою для випадку сферичного електрода і найменшою — для плоского електрода.

На рис. 2, а, б наведено параметричні залежності стаціонарної концентрації $c_{st}(\theta)$ на поверхні електрода і стаціонарного ступеня покриття поверхні електрода адсорбатом $\theta_{st}(\theta)$ від стаціонарного потенціалу електрода $E_{st}(\theta)$ для вибраних форм електрода. Як видно з рисунка, величини $c_{st}(\theta)$ та $\theta_{st}(\theta)$ є найбільшими для випадку сферичного електрода і найменшими — для плоского електрода.

З аналізу рівняння (12), а саме нулів функцій $\text{Re}[\Psi(s)]$ та $\text{Im}[\Psi(s)]$, було встановлено, що для вибраних значень параметрів у системі завжди існує дві точки біфуркації Хопфа для всіх розглянутих геометрій електрода. В точці біфуркації Хопфа система продукує власні незатухаючі періодичні коливання з певною біфуркаційною частотою. У випадку впливу на систему зовнішнього сигналу з частотою, дорівнює одному з біфуркаційних значень, отриманий вихідний сигнал дорівнюватиме вхідному, тобто пройде через систему без опору [14]. Біфуркаційні значення електрохімічних параметрів для різних форм електрода наведені у табл. 1. Область потенціалів електрода, де спостерігається нестійкість Хопфа, є найменшою для випадку сферичного електрода, та найбільшою — для плоского електрода.

Імпедансні діаграми Найквіста в 1, 3, 5 точках біфуркації Хопфа (див. табл. 1) зображені на рис. 3. Як видно з рисунка, вони складаються з двох змінених півкіл і проходять через початок координат. В області низьких частот на діаграмі є петля з від'ємною реальною частиною фарадеївського імпедансу, саме вона вказує на наявність у системі нестійкості. Ця індуктивна петля зменшується зі зменшенням симетрії електрода, тобто для площини-

Таблиця 1. Значення параметрів електрохімічної системи в точках біфуркації Хопфа

Форма електрода	Точки біфуркації	ω_H , Гц	θ	i_{fst} А см ⁻²	E_{st} , В
Сфера	1	251,35	0,358	0,0524418	0,259511
	2	241,49	0,309	0,0459342	0,260476
Циліндр	3	277,20	0,465	0,030818	0,218618
	4	290,96	0,235	0,0190487	0,229018
Площина	5	165,65	0,535	0,0103118	0,154732
	6	213,07	0,199	0,00583002	0,176452

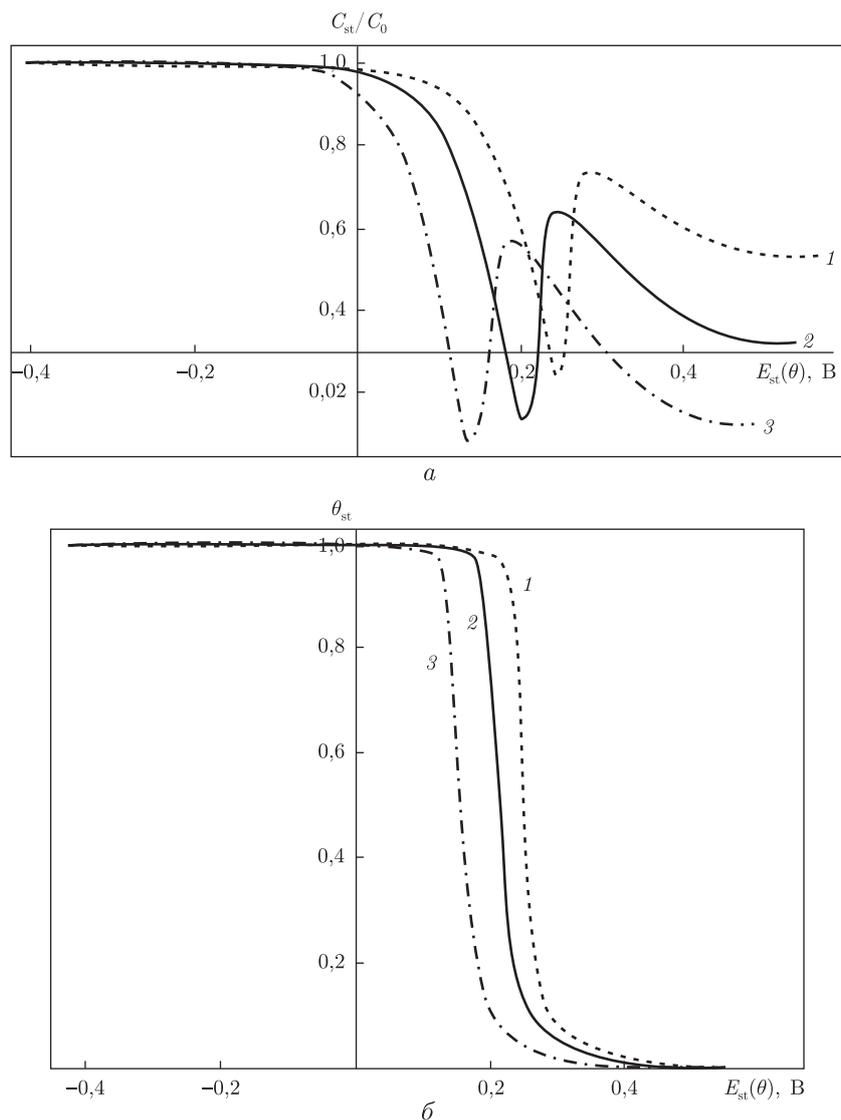


Рис. 2. Параметричні залежності стаціонарної концентрації $c_{st}(\theta)$ (а) на поверхні електрода і стаціонарного ступеня покриття поверхні електрода адсорбатом $\theta_{st}(\theta)$ (б) від стаціонарного потенціалу електрода $E_{st}(\theta)$ для вибраних форм електрода

ни ця петля є найбільшою, а для сфери — найменшою. При такій зміні форми електрода ємнісна петля з позитивною реальною частиною фарадеївського імпедансу неістотно збільшується. Точка на імпедансній діаграмі Найквіста, в якій $\text{Re}(Z(\omega)) = \text{Im}(Z(\omega)) = 0$, відповідає пороговому опору, коли в системі виникають коливання. При $\omega \rightarrow \infty$ фарадеївський імпеданс дорівнює опору переносу заряду. Всі криві сходяться у точці $\text{Re}[Z(\omega)/R_{ct}] = 1$, $\text{Im}[Z(\omega)/R_{ct}] = 0$.

Діаграми Боде-залежності модуля (а) і фазового кута (б) фарадеївського імпедансу від логарифма частоти в точках біфуркації з рис. 3 зображені на рис. 4. При $\omega = \omega_H$ модуль фарадеївського імпедансу перетворюється на нуль. У точці біфуркації Хопфа відбувається зміна функціональної залежності фазового кута фарадеївського імпедансу від частоти ω .

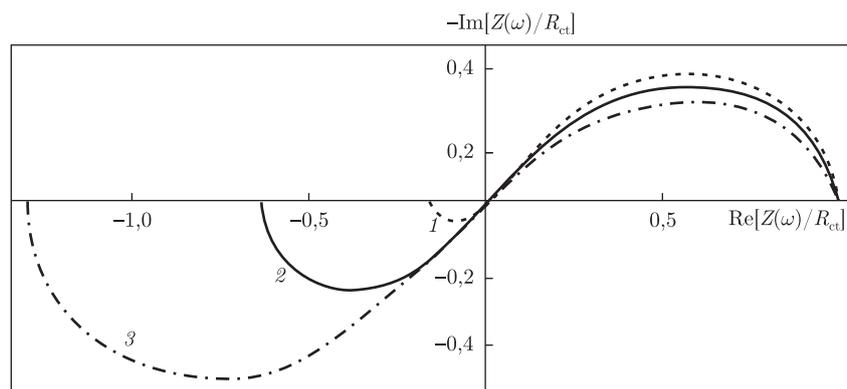


Рис. 3. Діаграми Найквіста поведінки фарадеївського імпедансу в комплексній площині в точках біфуркації Хопфа

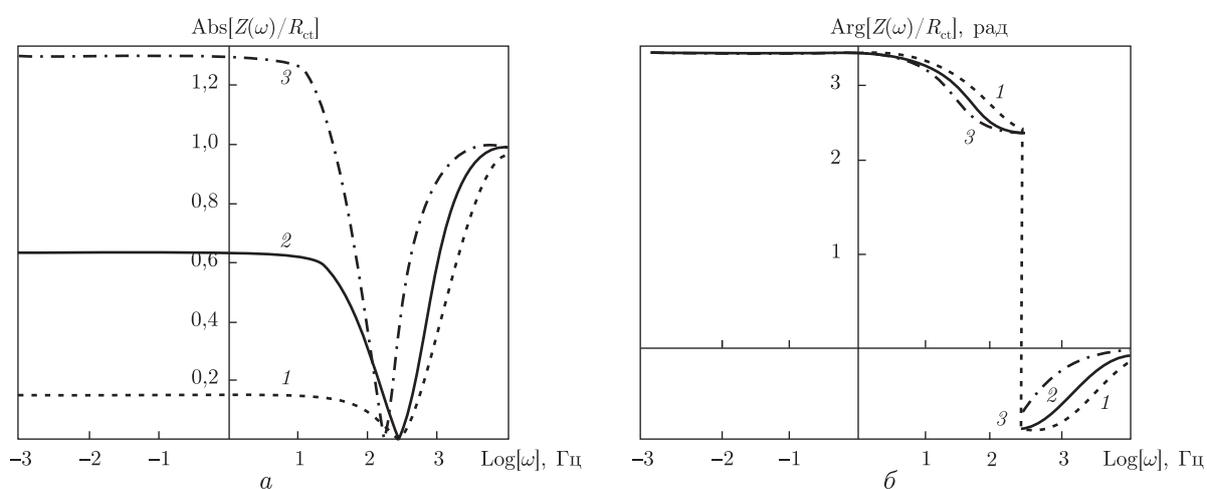


Рис. 4. Діаграми Бодє поведінки модуля $Abs[Z(\omega)/R_{ct}]$ (а) і фазового кута $Arg[Z(\omega)/R_{ct}]$ (б) фарадеївського імпедансу від логарифма частоти в точках біфуркації Хопфа

Таким чином, одержані результати вказують на те, що форма електрода має велике значення у виникненні нестійкості Хопфа в модельному електрокаталітичному процесі з попередньою хімічною реакцією у дифузійному шарі Нернста. Зменшення симетрії електрода є причиною збільшення області розглядуваної нестійкості. Отримані результати допоможуть зрозуміти складну динаміку нерівноважних систем і знайти шляхи її контролю.

1. *Sadeghi S., Thompson M.* Temporal patterns and oscillatory voltage perturbation during an electrochemical process // *Phys. Chem. Phys.* – 2010. – **12**. – P. 6795–6809.
2. *Kiss I. Z., Munjal N., Scott M. R.* Synchronized current oscillations of formic acid electro-oxidation in a microchip-based dual-electrode flow cell // *Electrochim. Acta.* – 2009. – **55**. – P. 395–403.
3. *Fukushima S., Nakanishi T., Nakato Y., Ogawa T.* Selection principle for various modes of spatially nonuniform electrochemical oscillations // *J. Chem. Phys.* – 2008. – **128**. – 014714, 10 pp.
4. *Lee J., Christoph J., Noh T.* Edge effects in an electrochemical reaction: HCOOH oxidation on a Pt ribbon // *Ibid.* – 2007. – **126**. – P. 144702–144707.
5. *Cioffi A. G., Scott M. R., Kiss I. Z.* Electrochemical oscillations of nickel electrodisolution in an epoxy-based microchip flow cell // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – **659**. – P. 92–100.
6. *Гічан О. І., Потоцька В. В., Омельчук А. О.* Вплив геометрії електрода на виникнення нестійкості Хопфа при електрохімічному розчиненні металів // *Доп. НАН України.* – 2009. – № 11. – С. 128–134.

7. *Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А.* Геометрия электрода и неустойчивость Хопфа // Электрохимия. – 2010. – **46**, № 5. – С. 525–531.
8. *Потоцкая В. В., Гичан О. И., Омельчук А. А.* Влияние кинетических параметров предшествующей химической реакции на возникновение неустойчивости в электрохимической системе с электрокаталитическим окислением // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 130–136.
9. *Потоцкая В. В., Гичан О. И.* Динамические неустойчивости модельной электрохимической системы с электрокаталитическим окислением и предшествующей химической реакцией // Электрохимия. – 2011. – **47**, № 3. – С. 358–366.
10. *Гичан О. И.* Влияние толщины диффузионного слоя на возникновение динамических неустойчивостей в модельном электрокаталитическом процессе // Доп. НАН України. – 2012. – № 1. – С. 137–143.
11. *Потоцкая В. В., Гичан О. И.* Об устойчивости модельного электрокаталитического процесса с изотермой адсорбции Фрумкина, происходящего на сферическом электроде // Электрохимия. – 2012. – **48**, № 2. – С. 171–180.
12. *Koper M. T. M., Shuyters J. H.* Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions // J. Electroanal. Chem. – 1994. – **371**, No 1–2. – P. 149–159.
13. *Koper M. T. M.* Stability study and categorization of electrochemical oscillations by impedance spectroscopy // Ibid. – 1996. – **409**, No 1–2. – P. 175–182.
14. *Koper M. T. M.* Non-linear phenomena in electrochemical systems // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. – **94**, No 10. – P. 1369–1378.
15. *Naito M., Tanaka N., Okamoto H.* General relation between complex impedance and linear stability in electrochemical systems // J. Chem. Phys. – 1999. – **111**. – P. 9908–9917.

*Институт хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 17.05.2013

О. И. Гичан

Особенности возникновения неустойчивости Хопфа на заряженной границе плоской, цилиндрической и сферической формы

Определено влияние формы электрода на возникновение неустойчивости Хопфа, которая дает начало спонтанным периодическим колебаниям тока в модельной электрохимической системе. Электрохимическая реакция в выбранной модели связана с потенциалозависимой адсорбцией/десорбцией электроактивных частиц на плоской, цилиндрической или сферической электродной поверхности и предшествующей химической реакцией в диффузионном слое Нернста при потенциостатических условиях эксперимента. Показано, что область потенциалов, где в системе может возникнуть неустойчивость Хопфа, будет наибольшей для случая плоского электрода. Такая область потенциалов для сферического электрода является наименьшей.

O. I. Gichan

Peculiarities of the Hopf instability onset on a charged interface of planar, cylindrical, and spherical forms

The effect of the electrode shape on the onset of a Hopf instability giving rise to spontaneous periodic current oscillations in a model electrochemical system is determined. An electrochemical reaction in the chosen model is related to the potential-dependent adsorption/desorption of electroactive particles on a planar, cylindrical, or spherical interface and to a preceding chemical reaction in the Nernst diffusion layer under potentiostatic experimental conditions. It is shown that a potential range where the Hopf instability can be realized in the system is the largest in the case of a planar electrode. Such a potential range for a spherical electrode is the smallest.

С. В. Кондович

Параметричний резонанс в антиферомагнітній наночастинці

(Представлено академіком НАН України В. М. Локтевим)

Експериментальні дані припускають існування впливу форми і розмірів зразка на властивості антиферомагнітного матеріалу. В роботі теоретично розглянуто вплив ефектів форми на резонансні властивості антиферомагнітної наночастинки. Змодельовано параметричне підсилення коливань вектора антиферомагнетизму під дією періодичної в часі механічної напруги. Продемонстровано можливість керування величинами частотних смуг параметричного резонансу підбором геометричних параметрів зразка, проаналізовано вплив зовнішнього магнітного поля.

Параметричне підсилення коливань — фундаментальне явище, яке зустрічається майже в кожній галузі науки і полягає в можливості виникнення резонансу при періодичній зміні параметрів коливальної системи. Фізичні системи, які можна створити і дослідити, спираючись на явище параметричного резонансу, використовуються для потреб спінтроніки [1, 2], магнітометрії [3], для дослідження динаміки і керування наноелектромеханічними системами [4, 5] тощо.

У даній роботі розглядається нанорозмірна система, виготовлена з антиферомагнітного (АФМ) матеріалу, для якої вплив періодичної механічної напруги може викликати параметричне підсилення коливань у магнітній підсистемі. Ми припускаємо існування двох механізмів взаємодії пружної підсистеми з магнітною: локальна магнітопружність, що виникає при АФМ впорядкуванні зразка, і ефекти форми, про існування яких в АФМ матеріалах свідчать експерименти [6, 7].

Метою роботи є: а) дослідження впливу деформацій пружної підсистеми АФМ зразка на рівноважну орієнтацію АФМ вектора; б) моделювання виникнення параметричного резонансу в АФМ наночастинці під дією змінної механічної напруги в присутності зовнішнього магнітного поля; в) дослідження можливості впливу форми та розмірів зразка на ширину смуги параметричного резонансу.

Модель. Як об'єкт для досліджень розглянемо АФМ наночастинку малої товщини h , прямокутної зі сторонами $2a$ і $2b$ (рис. 1, а) або еліптичної з півосями a і b (рис. 1, б) форми. Припустимо, що кристалографічні осі АФМ матеріалу збігаються з осями Ox та Oy . Геометричні розміри a , b і h наноплівки вважатимемо достатніми для встановлення рівноважного магнітного впорядкування, але досить малими, щоб розглядати систему як монодоменну (з незначними неоднорідностями).

Для моделювання властивостей зразка розглядатимемо поверхню наночастинки та її об'єм окремо, вважаючи їх різними “фазами” матеріалу [8]. Властивості верхньої та нижньої граней частинки ($z = 0$, $z = -h$) припустимо незмінними і несуттєвими для дослідження динаміки магнітної системи.

Розглянемо найпростіший випадок колінеарного АФМ з двома підґратками M_1 і M_2 , такими що ($|M_1| = |M_2|$). При температурі, значно нижчій за температуру Неєля, магнітний

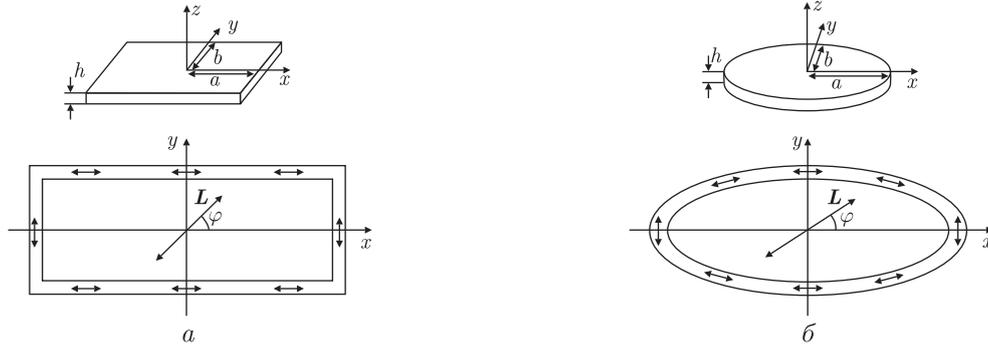


Рис. 1. Схематичне зображення АФМ зразка прямокутної (а) та еліптичної форми (б). Товсті стрілки позначають орієнтацію АФМ вектора \mathbf{L} в частинці (на поверхні та в об'ємі)

стан такої системи однозначно описується АФМ вектором $\mathbf{L} \equiv \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ фіксованої довжини (для зручності покладемо $|\mathbf{L}| = 1$). Нехай в об'ємі наночастинки вектор \mathbf{L} знаходиться в площині xOy (АФМ типу “легка площина”), а на поверхні закріплений вздовж границі (“легка вісь” вздовж краю зразка). Область неоднорідного магнітного впорядкування між об'ємом і поверхнею вважатимемо малою порівняно з розмірами зразка.

Внаслідок того, що поверхня АФМ зразка відрізняється за фізичними властивостями від об'єму, в зразку з'являється поле “магнітопружних зарядів” [9]. Це призводить до виникнення в частинці пружних деформацій, які впливатимуть на орієнтацію АФМ вектора в об'ємі зразка.

Для моделювання динамічних властивостей АФМ вектора в деформованому зразку застосуємо стандартний метод функцій Лагранжа [10]. Густина функції Лагранжа АФМ зразка:

$$\mathcal{L}_{\text{AFM}} = \frac{2\chi}{g^2} \dot{\mathbf{L}}^2 - \frac{2\chi}{g} (\dot{\mathbf{L}}, \mathbf{L}, \mathbf{H}) + \frac{1}{2} \rho \dot{\mathbf{u}}^2 - w, \quad (1)$$

де w — густина потенціальної енергії зразка; ρ — густина матеріалу; \mathbf{u} — вектор зміщення; χ — магнітна сприйнятливості матеріалу; g — гіромагнітне співвідношення.

При відсутності зовнішнього магнітного поля густину потенціальної енергії АФМ шару подамо у вигляді

$$w = w_{\text{anis}} + w_{\text{exch}} + w_{\text{m-e}} + w_{\text{elas}}, \quad (2)$$

де w_{anis} — густина магнітної енергії анізотропії; $w_{\text{m-e}}$ — густина енергії магнітопружної взаємодії; w_{elas} — густина пружної енергії, а густина обмінної енергії w_{exch} враховує можливу неоднорідність розподілу АФМ вектора в площині зразка:

$$w_{\text{exch}} = \frac{1}{2} \alpha [(\nabla L_x)^2 + (\nabla L_y)^2], \quad (3)$$

де α — коефіцієнт неоднорідного обміну.

Для АФМ типу “легка площина” з тетрагональною симетрією магнітного впорядкування густину енергії анізотропії можна змоделювати так:

$$w_{\text{anis}} = K_{\parallel} L_z^2 - K_{\perp} (L_x^4 + L_y^4), \quad (4)$$

$K_{\parallel} \gg K_{\perp} > 0$ — константи анізотропії.

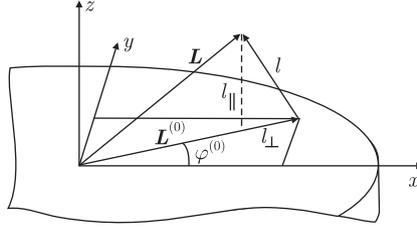


Рис. 2. Поворот АФМ вектора \mathbf{L} з рівноважної орієнтації $\mathbf{L}^{(0)}$ на вектор \mathbf{l} . Для дослідження динаміки зручно параметризувати АФМ вектор компонентами вектора відхилення l_{\perp} і l_{\parallel} (8)

Враховуючи, що ми розв'язуємо “плоску” задачу (зразок не деформується вздовж Oz), і вважаючи пружні властивості матеріалу ізотропними, запишемо густину магнітопружної енергії у вигляді

$$w_{m-e} = 2\lambda_{\text{anis}} \left[\left(\mathbf{L} \otimes \mathbf{L} - \frac{1}{2} \hat{I} \right) \left(\hat{u} - \frac{1}{2} \hat{I} \text{Tr} \hat{u} \right) \right], \quad (5)$$

де \hat{u} — тензор деформацій; \hat{I} — одинична матриця; λ_{anis} — магнітопружна константа, що відповідає деформаціям зсуву. Тут ми не враховуємо енергію, що відповідає ізотропному розширенню решітки під час магнітного впорядкування, оскільки цей доданок не впливає на динамічні властивості АФМ.

Наведемо густину пружної енергії [11]:

$$w_{\text{elas}} = \mu \left(u_{im}^2 + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{jj}^2 \right), \quad (6)$$

де μ — модуль зсуву; ν — коефіцієнт Пуассона, $\{i, j, m\} = \{x, y, z\}$.

Нехай при відсутності зовнішніх полів АФМ вектор знаходиться у площині зразка під кутом $\varphi^{(0)}$ відносно осі Ox : $\mathbf{L}^{(0)} = (\cos \varphi^{(0)}, \sin \varphi^{(0)}, 0)$. Компоненти тензора деформації в рівноважному положенні позначимо як $u_{xx}^{(0)}$, $u_{yy}^{(0)}$, $u_{xy}^{(0)}$. Вираз для знаходження рівноважних положень АФМ вектора отримаємо, мінімізуючи потенціальну енергію (2):

$$K_{\perp} \sin 4\varphi^{(0)} - 2\lambda_{\text{anis}}(u_{xx}^{(0)} - u_{yy}^{(0)}) \sin 2\varphi^{(0)} + 4\lambda_{\text{anis}} u_{xy}^{(0)} \cos 2\varphi^{(0)} = 0. \quad (7)$$

Вважатимемо, що при відхиленні вектора зміщення від рівноважного значення, $\mathbf{u} = \mathbf{u}^{(0)} + \tilde{\mathbf{u}}$ відбувається малий поворот АФМ вектора: $\mathbf{L} = \mathbf{L}^{(0)} + \mathbf{l}$, $|\mathbf{l}| \ll |\mathbf{L}^{(0)}|$. Параметризуємо вектор \mathbf{L} таким чином:

$$\begin{aligned} L_x &= \left(1 - \frac{l_{\perp}^2}{2} - \frac{l_{\parallel}^2}{2} \right) \cos \varphi^{(0)} - l_{\perp} \sin \varphi^{(0)}; \\ L_y &= \left(1 - \frac{l_{\perp}^2}{2} - \frac{l_{\parallel}^2}{2} \right) \sin \varphi^{(0)} + l_{\perp} \cos \varphi^{(0)}; \quad L_z = l_{\parallel}. \end{aligned} \quad (8)$$

Тут l_{\perp} і l_{\parallel} — компоненти вектора \mathbf{l} у площині та вздовж Oz відповідно (рис. 2).

Динамічні рівняння. Рівняння коливань АФМ вектора отримаємо, записуючи функцію Лагранжа (1) в параметризації (8), тобто перейдемо до малих відхилень l_{\perp} , l_{\parallel} і $\tilde{\mathbf{u}}$

від рівноважних значень. Враховуючи вираз для рівноважних станів АФМ вектора (7), знаходимо рівняння Лагранжа:

$$\begin{aligned} \ddot{l}_\perp - \frac{\alpha g^2}{4\chi} \Delta l_\perp + 2\gamma_{\text{AFM}} \dot{l}_\perp + \Omega_\perp^2 l_\perp - \frac{g^2 \lambda_{\text{anis}}}{\chi} [(\tilde{u}_{xx} - \tilde{u}_{yy}) \cos 2\varphi^{(0)} - \\ - 2\tilde{u}_{xy} \sin 2\varphi^{(0)}] l_\perp - \frac{g^2 \lambda_{\text{anis}}}{2\chi} [(\tilde{u}_{xx} - \tilde{u}_{yy}) \sin 2\varphi^{(0)} + 2\tilde{u}_{xy} \cos 2\varphi^{(0)}] = 0; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\ddot{l}_\parallel + 2\gamma_{\text{AFM}} \dot{l}_\parallel + \Omega_\parallel^2 l_\parallel - \frac{g^2 \lambda_{\text{anis}}}{2\chi} [(\tilde{u}_{xx} - \tilde{u}_{yy}) \cos 2\varphi^{(0)} - 2\tilde{u}_{xy} \sin 2\varphi^{(0)}] l_\parallel = 0; \quad (10)$$

$$\ddot{u}_x - \frac{\mu}{\rho} \Delta u_x - \frac{\mu \nu_{\text{ef}}}{\rho} \nabla_x (\nabla \mathbf{u}) + \frac{2\lambda_{\text{anis}}}{\rho} \left(\sin 2\varphi^{(0)} \frac{\partial l_\perp}{\partial x} - \cos 2\varphi^{(0)} \frac{\partial l_\perp}{\partial y} \right) = 0; \quad (11)$$

$$\ddot{u}_y - \frac{\mu}{\rho} \Delta u_y - \frac{\mu \nu_{\text{ef}}}{\rho} \nabla_y (\nabla \mathbf{u}) - \frac{2\lambda_{\text{anis}}}{\rho} \left(\sin 2\varphi^{(0)} \frac{\partial l_\perp}{\partial y} - \cos 2\varphi^{(0)} \frac{\partial l_\perp}{\partial x} \right) = 0. \quad (12)$$

Тут $\nu_{\text{ef}} = (1+\nu)/(1-\nu)$ — ефективний двомірний коефіцієнт Пуассона; γ_{AFM} — ширина АФМ резонанса — моделює згасання коливань АФМ вектора. В (9), (10) введено позначення для частот власних коливань відхилень $l_{\perp, \parallel}$:

$$\Omega_\perp^2 = \frac{g^2}{\chi} \{K_\perp \cos 4\varphi^{(0)} - \lambda_{\text{anis}} [(u_{xx}^{(0)} - u_{yy}^{(0)}) \cos 2\varphi^{(0)} - 2u_{xy}^{(0)} \sin 2\varphi^{(0)}]\}; \quad \Omega_\parallel^2 \approx \frac{g^2 K_\parallel}{2\chi}.$$

Зауважимо, що $\Omega_\parallel \gg \Omega_\perp$ внаслідок співвідношення для констант анізотропії $K_\parallel \gg K_\perp$.

Енергія роздеформування. Для знаходження впливу пружних деформацій на рівноважну орієнтацію АФМ вектора розв'язуємо рівняння (11), (12), вважаючи розподіл вектора \mathbf{L} в об'ємі наночастинки однорідним. Неоднорідність на поверхні та в переходному шарі врахуємо за допомогою граничних умов [9]. В результаті для рівноважних кутів (7) отримуємо

$$(K_\perp + 2K_\perp^{\text{sh}}) \sin 4\varphi^{(0)} + K_\parallel^{\text{sh}} \sin 2\varphi^{(0)} = 0; \quad (13)$$

Магнітопружні константи $K_\perp^{\text{sh}}, K_\parallel^{\text{sh}}$ залежать від форми зразка; в явному вигляді ця залежність, параметризована відношенням a/b , наведена у роботі [9] (для прямокутної частинки) та [12] (для еліптичної). Зауважимо, що для круглого зразка ($a = b$) ефект форми відсутній, $K_\perp^{\text{sh}} = K_\parallel^{\text{sh}} = 0$. Для квадрата $K_\parallel^{\text{sh}} = 0$, а константа $K_\perp^{\text{sh}} > 0$ практично не впливає на рівноважну орієнтацію АФМ вектора. Для сильно витягнутих в одному напрямку зразків ($a \gg b$) ефект форми максимальний, $K_{\perp, \parallel}^{\text{sh}} \sim \lambda_{\text{anis}}^2 / \mu$.

Доданки з $K_\perp^{\text{sh}}, K_\parallel^{\text{sh}}$ в рівнянні (13) можна розглядати як умову мінімуму потенціальної енергії, яка ефективно враховує форму зразка. Ця енергія має назву енергії роздеформування [13], а її густину можна навести у вигляді

$$\begin{aligned} w_{\text{destr}} &= \frac{1}{2} \{K_\parallel^{\text{sh}} (L_y^2 - L_x^2) - K_\perp^{\text{sh}} [\langle L_x^2 - L_y^2 \rangle^2 - 4 \langle L_x L_y \rangle^2] \} = \\ &= \frac{1}{2} [K_\parallel^{\text{sh}} (2l_\perp \sin 2\varphi^{(0)} - \cos 2\varphi^{(0)}) + K_\perp^{\text{sh}} (4l_\perp \sin 4\varphi^{(0)} - \cos 4\varphi^{(0)})], \end{aligned} \quad (14)$$

$\langle \dots \rangle$ позначає усереднення за об'ємом зразка.

Область стійкості та характерні частоти. Нехай до АФМ частинки прикладена вздовж осі Ox змінна зовнішня сила з частотою ω_{ext} , яка створює в зразку змінну механічну напругу $\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega_{\text{ext}} t$ з малою амплітудою σ_0 . Ця напруга призведе до додаткової деформації зразка з амплітудою $u_0 = \sigma_0/(2\mu)$, де σ_0 — компонента тензора напруг у напрямку дії зовнішньої сили. Деформація спричинить зміну форми частинки і виникнення внеску в енергію роздеформування (14): $w_{\text{destr}} \rightarrow w_{\text{destr}} + \tilde{w}_{\text{destr}}(\sigma)$, де

$$\tilde{w}_{\text{destr}}(\sigma) = \frac{\sigma_0}{4\mu} [(K_{\parallel}^{\text{sh}} + \tilde{K}_{\parallel}^{\text{sh}})(L_y^2 - L_x^2) - (K_{\perp}^{\text{sh}} + \tilde{K}_{\perp}^{\text{sh}})((L_x^2 - L_y^2)^2 - 4\langle L_x L_y \rangle^2)]. \quad (15)$$

Поправки $\tilde{K}_{\parallel, \perp}^{\text{sh}}$ залежать від геометричних параметрів зразка (див. [14]). Відзначимо, що при прикладенні змінної напруги вздовж Ox до квадратного або круглого зразка ($a = b$) додаткова деформація враховується внеском $\tilde{K}_{\parallel}^{\text{sh}}$, а $\tilde{K}_{\perp}^{\text{sh}} \rightarrow 0$. Для витягнутого вздовж одного напрямку зразка ($a \gg b$) зміна форми при деформації незначна, $\tilde{K}_{\parallel, \perp}^{\text{sh}} \rightarrow 0$. Внесок доданку з $\tilde{K}_{\perp}^{\text{sh}}$ відіграє помітну роль при прикладенні зовнішньої напруги під кутом до осей зразка або кристалографічних осей матеріалу.

У присутності періодичної механічної напруги $\sigma(t)$ рівняння (9), (10) мають вигляд

$$\ddot{l}_{\perp, \parallel} + 2\gamma_{\text{AFM}} \dot{l}_{\perp, \parallel} + \Omega_{\perp, \parallel}^2 \left(1 + \frac{\sigma_0 \Phi_{\perp, \parallel}}{\Omega_{\perp, \parallel}^2} \cos \omega_{\text{ext}} t \right) l_{\perp, \parallel} = 0, \quad (16)$$

де Φ_{\perp} , Φ_{\parallel} — функції магнітопружних коефіцієнтів $K_{\perp, \parallel}^{\text{sh}}$, поправок $\tilde{K}_{\parallel, \perp}^{\text{sh}}$ і рівноважної орієнтації АФМ вектора $\varphi^{(0)}$, в околі якої відбуваються коливання (розв'язки (13)).

Кожне з рівнянь в (16) має стандартний вигляд рівняння Мат'є [15]. Параметричний резонанс для відхилень l_{\perp} і l_{\parallel} з найбільшою шириною смуги виникає на частотах

$$\omega = 2\Omega_{\perp} \pm \frac{\Delta\omega_{\perp}}{2}; \quad \omega = 2\Omega_{\parallel} \pm \frac{\Delta\omega_{\parallel}}{2} \quad (17)$$

з шириною першої смуги, відповідно:

$$\Delta\omega_{\perp} = 2\sqrt{\left(\frac{\sigma_0 \Phi_{\perp}}{2\Omega_{\perp}}\right)^2 - 4\gamma_{\text{AFM}}^2}, \quad \Delta\omega_{\parallel} = 2\sqrt{\left(\frac{\sigma_0 \Phi_{\parallel}}{2\Omega_{\parallel}}\right)^2 - 4\gamma_{\text{AFM}}^2}. \quad (18)$$

Параметричний резонанс також виникає в околі частот $\omega = 2\Omega_{\perp}/n$ і $\omega = 2\Omega_{\parallel}/n$, де $n = 1, 2, 3, \dots$. Ширина смуг при цьому зменшується як $(\Delta\omega_{\perp})_n^2 \sim (\sigma_0/\Omega_{\perp}^2)^{2n}$, $(\Delta\omega_{\parallel})_n^2 \sim (\sigma_0/\Omega_{\parallel}^2)^{2n}$. Для коливань вздовж Oz ширина резонансних смуг $\Delta\omega_{\parallel}$ є меншою порівняно з коливаннями у площині в смугах частот $\Delta\omega_{\perp}$ внаслідок того, що досліджуваний АФМ типу “легка площина” і мода коливань вздовж Oz є більш жорсткою.

Вплив зовнішнього магнітного поля. Керування станом АФМ прошарку можна здійснювати за допомогою не тільки механічних напруг, але й магнітного поля. У присутності магнітного поля з'являється внесок до потенціальної енергії (2):

$$w_{\text{mag-field}} = -\frac{\chi}{2} [\mathbf{L} \times \mathbf{H}]^2. \quad (19)$$

Це призводить до переплутування мод коливань вектора \mathbf{L} в площині зразка та перпендикулярно до неї (з'являються дві еліптично-поляризовані моди замість двох взаємно перпен-

дикулярних). Якщо зовнішнє постійне магнітне поле лежить в площині xOy під кутом ψ_H до осі Ox : $\mathbf{H} = H(\cos \psi_H, \sin \psi_H, 0)$, то рівняння (16) набувають вигляду:

$$\ddot{l}_{\perp,\parallel} + 2\gamma_{\text{AFM}}\dot{l}_{\perp,\parallel} \mp \Omega_H \dot{l}_{\parallel,\perp} + \Omega_{\perp,\parallel}^2 \left(1 + \frac{\sigma_0 \Phi_{\perp,\parallel}}{\Omega_{\perp,\parallel}^2} \cos \omega_{\text{ext}} t \right) l_{\perp,\parallel} = 0. \quad (20)$$

Тут враховано зміну частоти власних коливань компоненти l_{\perp} у присутності магнітного поля

$$\Omega_{\perp}^2 = \frac{g^2}{4\chi} [2(2K_{\perp} + 4K_{\perp}^{\text{sh}}) \cos 4\varphi^{(0)} + 2K_{\parallel}^{\text{sh}} \cos 2\varphi^{(0)} - \chi H^2 \cos 2(\varphi^{(0)} - \psi_H)]$$

та введено позначення для величини Ω_H , що характеризує степінь еліптичності мод коливань: $\Omega_H = gH \cos(\varphi^{(0)} - \psi_H)$.

Для аналізу системи (20) перейдемо до нормальних мод коливань $Q_{1,2}$; власні частоти нормальних коливань дорівнюють:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2} (\Omega_{\perp}^2 + \Omega_{\parallel}^2 + \Omega_H^2 \pm \sqrt{(\Omega_{\perp}^2 + \Omega_{\parallel}^2 + \Omega_H^2)^2 - 4\Omega_{\perp}^2 \Omega_{\parallel}^2}). \quad (21)$$

Застосуємо теорему Флоке і шукаємо розв'язок у вигляді

$$Q_1 \sim \exp(i\beta t) \sum_n a_n \exp(i\omega_{\text{ext}} n t); \quad Q_2 \sim \exp(i\beta t) \sum_n b_n \exp(i\omega_{\text{ext}} n t). \quad (22)$$

Одержуємо систему рівнянь для коефіцієнтів a_n, b_n :

$$\begin{aligned} a_n [(\beta + n\omega_{\text{ext}})^2 - \omega_1^2 - 2i\gamma_{\text{AFM}}(\beta + n\omega_{\text{ext}})] &= \\ &= \frac{\sigma_0 \Phi_{\perp}}{2} \left[a_{n-1} + a_{n+1} + i \frac{\Omega_{\parallel}^2 - \omega_2^2}{\omega_2 \Omega_H} (b_{n-1} + b_{n+1}) \right]; \\ b_n [(\beta + n\omega_{\text{ext}})^2 - \omega_2^2 - 2i\gamma_{\text{AFM}}(\beta + n\omega_{\text{ext}})] &= \\ &= \frac{\sigma_0 \Phi_{\parallel}}{2} \left[b_{n-1} + b_{n+1} + i \frac{\omega_1^2 - \Omega_{\perp}^2}{\omega_1 \Omega_H} (a_{n-1} + a_{n+1}) \right]. \end{aligned}$$

Досліджуючи за допомогою цієї системи параметричний резонанс в околі, наприклад, $\omega \approx 2\omega_1$ і $\omega \approx \omega_1$, маємо для ширини резонансних смуг відповідно:

$$\Delta\omega_{(n=1)} \approx 2\sqrt{\left(\frac{\sigma_0 \Phi_{\perp}}{2\omega_1}\right)^2 - 4\gamma_{\text{AFM}}^2}, \quad \Delta\omega_{(n=2)} \approx 2\sqrt{\left(\frac{\sigma_0^2 \Phi_{\perp}^2}{8\omega_1^3}\right)^2 - 4\gamma_{\text{AFM}}^2}. \quad (23)$$

Аналогічно можна отримати вирази для смуг параметричного резонансу поблизу частот $\omega = 2\omega_1/n$ і $\omega = 2\omega_2/n$, для $n = 1, 2, 3, \dots$, де $\omega_{1,2}$ даються виразом (21).

Функції $\Phi_{\perp,\parallel}$ залежать від форми і розмірів зразка; отже, підбираючи геометричні параметри наночастинки при її виготовленні, можна регулювати ширину резонансної смуги для коливань АФМ вектора. Наприклад, оцінка в рамках запропонованої моделі дозволяє припустити збільшення першої резонансної смуги частот $\Delta\omega_{(n=1)}$ (23) майже в 1,5 раза для еліптичного зразка з $a/b = 4$ порівняно зі зразком, для якого $a/b = 2$.

Таким чином, в роботі теоретично досліджено вплив форми і розмірів АФМ наночастинок на їхні динамічні властивості. Для моделювання динаміки АФМ вектора застосовано формалізм функцій Лагранжа. Особливість підходу полягає у врахуванні взаємодії магнітної та пружної підсистем АФМ наночастинок. Рівноважний розподіл АФМ вектора в об'ємі зразка отримано у припущенні відмінності магнітних властивостей поверхні частинки та її об'єму; зокрема, для розглянутої системи АФМ вектор на поверхні зразка закріплений вздовж краю (див. рис. 1).

Продемонстровано можливість збудження коливань АФМ вектора під дією періодичної механічної напруги і виникнення параметричного резонансу. Для АФМ типу “легка площина” за відсутності зовнішніх полів параметричне підсилення коливань в площині зразка та перпендикулярно до неї відбувається в різних смугах частот (18). Постійне магнітне поле “переплутує” моди взаємно перпендикулярних коливань; параметричний резонанс можливий і для отриманих еліптично-поляризованих мод. Ширина частотних смуг параметричного резонансу залежить від амплітуди створеної в зразку механічної напруги, а також форми і розмірів зразка (23). Отже, підбираючи геометричні параметри наночастинок, можна контролювати частоти виникнення параметричного резонансу коливань АФМ вектора при змінних деформаціях зразка. Результати можуть бути застосовані для експериментальної перевірки ефекту форми в АФМ нанорозмірних частинках.

Робота виконана в рамках науково-дослідницької тематики при підтримці МОНМС України.

1. *Epshtein E. M., Zilberman P. E.* Parametric instability of a magnetic junction under modulated spin-polarized current // JMMM. – 2012. – **324**, No 5. – P. 880–883.
2. *Urazhdin S., Tiberkevich V., Slavin A.* Parametric excitation of a magnetic nanocontact by a microwave field // Phys. Rev. Lett. – 2010. – **105**. – 237204, 4 pp.
3. *Hatridge M., Vijay R., Slichter D. H. et al.* Dispersive magnetometry with a quantum limited SQUID parametric amplifier // Phys. Rev. B. – 2011. – **83**. – 134501, 8 pp.
4. *Eichler A., Chaste J., Moser J., Bachtold A.* Parametric amplification and self-oscillation in a nanotube mechanical resonator // Nano Lett. – 2011. – **11**. – P. 2699–2703.
5. *Westra H. J. R., Karabacak D. M., Brongersma S. H. et al.* Interactions between directly – and parametrically-driven vibration modes in a micromechanical resonator // Phys. Rev. B. – 2011. – **84**. – 134305, 4 pp.
6. *Folven E., Tybell T., Scholl A., Young A. et al.* Antiferromagnetic domain reconfiguration in embedded LaFeO₃ thin film nanostructures // Nano Lett. – 2010. – **10**. – P. 4578–4583.
7. *Folven E., Scholl A., Young A., Retterer S. T. et al.* Crossover from spin-flop coupling to collinear spin alignment in antiferromagnetic/ferromagnetic nanostructures // Nano Lett. – 2012. – **12**. – P. 2386–2390.
8. *Tobia D., Winkler E., Zysler R. D., Granada M., Troiani H. E.* Size dependence of the magnetic properties of antiferromagnetic Cr₂O₃ nanoparticles // Phys. Rev. B. – 2008. – **78**. – 104412, 7 pp.
9. *Gomonay H., Kondovych S., Loktev V.* Shape-induced anisotropy in antiferromagnetic nanoparticles. – arXiv:1308.3327.
10. *Туров Е. А.* Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков / Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшенин и др. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 560 с.
11. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 264 с.
12. *Gomonay H. V., Loktev V. M.* Shape-induced phenomena in finite-size antiferromagnets // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**. – 174439, 6 pp.
13. *Gomonay H. V., Korniienko I. G., Loktev V. M.* On the theory of stress-magnetic field phase diagram of the finite size multiferroics: competition between ferro – and antiferromagnetic domains // Ukr. J. Phys. – 2011. – **56**. – P. 659–668.

14. Кондович С. В., Гомонай О. В. Индуковані напругою процеси перемикаання у синтетичному мультифероїку з антиферомагнітним упорядкуванням // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фізична. – 2012. – 47. – С. 159–170.
15. Карлов Н. В., Кириченко Н. А. Колебания, волны, структуры. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 496 с.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 08.04.2013

С. В. Кондович

Параметрический резонанс в антиферромагнитной наночастице

Экспериментальные данные позволяют предположить наличие влияния формы и размеров образца на свойства антиферромагнитного материала. В работе теоретически рассмотрено влияние эффектов формы на резонансные свойства антиферромагнитной наночастицы. Предложен подход для моделирования параметрического усиления колебаний вектора антиферромагнетизма под действием периодического во времени механического напряжения. Продемонстрирована возможность управления величинами частотных полос параметрического резонанса подбором геометрических параметров образца; проанализировано влияние внешнего постоянного магнитного поля.

S. V. Kondovych

Parametric resonance in an antiferromagnetic nanoparticle

Experimental data show that the shape and size of a sample can affect the properties of antiferromagnetic materials. We give the theoretical description of the shape effects on resonant properties of an antiferromagnetic nanoparticle. We model the parametric amplification of magnetic oscillations in the presence of a periodic mechanical stress. The dependence of the resonance band width on the shape constants allows us to control it by choosing a proper sample size and a geometry. The external magnetic field effect on the frequency bands of a parametric resonance is also discussed.



УДК 539.213:536.63

В. В. Корсканов

Термодинаміка формування та теплофізичні властивості нанокompозитів на основі епоксидного полімеру та карбонанотрубок

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

Досліджено теплофізичні властивості нанокompозитів (НК) на основі епоксидного полімеру (ЕП) та багатошарових карбонанотрубок (БКНТ). Виявлено зменшення температури склування, розширення температурного інтервалу склування у НК відносно ЕП, підвищення вільної енергії Гіббса та зменшення ступеня завершеності реакції зшивання ЕП з ростом вмісту БКНТ. Встановлено, що максимальна питома енергія взаємодії ЕП-БКНТ досягається при масовому вмісті нанонаповнювача $w = 0,1 \div 0,4\%$.

Для надання ряду нових специфічних властивостей традиційним полімерним матеріалам (високої міцності, електропровідності, теплопровідності тощо) використовують їх модифікацію нанонаповнювачами, зокрема, багатошаровими карбонанотрубками (БКНТ) [1]. У попередній нашій роботі [2] було виявлено низький поріг перколяції електричної провідності у нанокompозитах на основі ЕП та БКНТ та стрибкоподібне підвищення теплопровідності при масовому вмісті БКНТ 0,1–0,5%. За результатами математичного моделювання в рамках перколяційної моделі на основі тривимірної прямокутної кубічної ґратки було показано, що саме ці концентрації відповідають появі у цих НК неперервного кластера із частинок БКНТ [3]. Метою даної роботи було вивчення енергетики взаємодії ЕП та БКНТ для виявлення термодинамічно вигідних умов формування НК на їх основі.

Об'єкти та методи дослідження. Основою для формування НК слугував епоксидіановий олігомер (ЕДО) на основі бісфенолу А з густиною $\rho = 1150 \text{ кг/м}^3$ при 293 К (торгова марка DER 321 від DOW Chemical). Як отверджувач для ЕДО використовувався Polurox H354 (виробник UPPC (ФРН)).

Як нанонаповнювач для приготування НК брали БКНТ з густиною 2100 кг/м^3 , зовнішнім діаметром 20 нм та питомою поверхнею $196\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$ [4].

Вихідний епоксидний полімер отримували змішуванням ЕДО з Polurox H354 у співвідношенні 100 : 52 вагових частин відповідно. Суміш витримували 24 год при кімнатній тем-

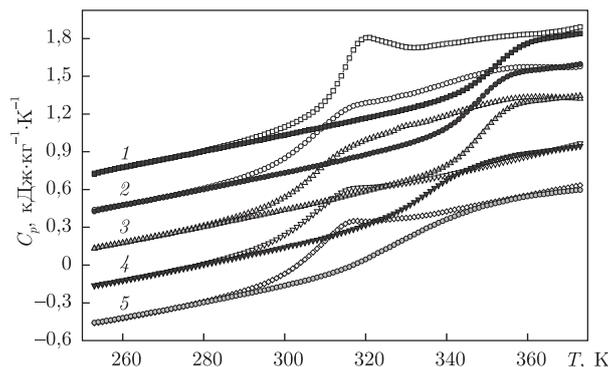


Рис. 1. Термограми ДСК досліджених зразків. Світлі позначення — зразки серії ЕП-I, темні — зразки серії ЕП-II. Масовий вміст БКНТ: 1 — 0%; 2 — 0,05% (термограми зсунуті по осі ординат на $-0,4$ кДж/(кг · К)); 3 — 0,1% (термограми зсунуті по осі ординат на $-0,6$ кДж/(кг · К)); 4 — 0,5% (термограми зсунуті по осі ординат на $-0,9$ кДж/(кг · К)); 5 — 1,0% (термограми зсунуті по осі ординат на $-1,2$ кДж/(кг · К))

пературі протягом часу, що відповідав технологічним вимогам виробника (ЕП-I). Подальше термічне зшивання проводили впродовж чотирьох годин при температурі 473 К (ЕП-II).

Формування НК здійснювали суміщенням розрахованої кількості БКНТ з ЕДО, активного перемішування та наступною обробкою ультразвуком при частоті 44 МГц протягом однієї години. Після додавання Ролурок Н354 та перемішування зразки ЕП-I+БКНТ формували на тефлоновій підложці при температурі 293 К протягом 24 год. Зразки ЕП-II+БКНТ були отримані високотемпературним доотвердженням зразків серії ЕП-I + БКНТ при температурі 473 К протягом 4 год.

Таким чином були отримані зразки ЕП та серії НК з масовим вмістом БКНТ від 0,05 до 1,0% та досліджені їх властивості.

Густина ρ зразків визначалася методом гідростатичного зважування в еталонному ізооктані. Термограми ДСК одержані в температурному інтервалі 253–443 К при швидкості нагрівання 5 К/хв за допомогою калориметра Q2000. Термодинамічні функції розраховувалися з термограм ДСК у температурному інтервалі 253–373 К. Зміна ентальпії зразків ΔH у процесі ізобаричного нагрівання від температури T_1 до T_2 визначалася зі значень теплоємності при постійному тиску C_p :

$$\Delta H(T_1 \rightarrow T_2)(P = \text{const}) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT. \quad (1)$$

Ентропію при кожній температурі T_i ($T_1 \leq T_i \leq T_2$) знаходили як

$$\Delta S_{T_i} = \frac{\Delta H_{T_i}}{\Delta T_i}. \quad (2)$$

Зміна вільної енергії або енергії Гіббса (ΔG) визначалася таким чином [5]:

$$\Delta G_{T_i} = \Delta H_{T_i} - T_i \Delta S_{T_i}. \quad (3)$$

Результати та обговорення. Отримані температурні залежності теплоємності зразків (рис. 1) є типовими для НК на основі ЕП [6].

Ступінь завершеності реакції зшивання α епоксидного полімера оцінювали за рівнянням ДіБенедетто, яке раніше підтвердило свою придатність для багатьох сітчастих полімерних систем, в тому числі і полімерних сіток на епоксидній основі [7]:

$$\alpha = \left[\frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p0}} \frac{T_{g\infty} - T_g}{T_g - T_{g0}} + 1 \right]^{-1}, \quad (4)$$

де T_{g0} , ΔC_{p0} — температура склування та стрибок теплоємності при склуванні неотвердженого ЕП; T_g , ΔC_p — відповідні значення для досліджуваного зразка; $T_{g\infty}$ — температура склування ЕП після термічного доотвердження (рис. 2, а). Слід зазначити, що процес формування ЕП цілком відповідає всім критеріям сумісності компонентів, тобто супроводжується зменшенням ентропії (рис. 2, б) та вільної енергії (рис. 2, в).

Отримане значення $T_g = 305,7$ К для ЕП-I значно перевищує відповідну величину для вихідного незшитого ЕП ($T_{g0} = 242,0$ К), а стрибок теплоємності $\Delta C_p = 0,547$ кДж/(кг·К) — значно менший $\Delta C_{p0} = 0,951$ кДж/(кг·К) — для ЕП (рис. 2, а). Для зразка, що зазнав термообробки (ЕП-II), ці величини становлять $T_g = 348,0$ та $\Delta C_p = 0,382$ кДж/(кг·К) відповідно.

В табл. 1 наведені теплофізичні властивості досліджених зразків.

На термограмі ДСК для ЕП-I чітко вирізняється стрибок теплоємності при температурі склування T_g , на який накладається ендотермічний релаксаційний ефект в області температур 317–334 К (рис. 1). У термообробленому зразку (ЕП-II) ендотермічний ефект зникає, а T_g значно підвищується. На термограмах НК зразків серії ЕП-I з ростом вмісту БКНТ ендотермічний ефект стає значно меншим, а стрибок теплоємності при склуванні ΔC_p зменшується. У зразках серії ЕП-II як T_g , так і ΔC_p з ростом w_n проявляють тенденцію до зниження (рис. 1).

Подальше обговорення отриманих результатів будемо проводити шляхом аналізу концентраційних залежностей теплофізичних властивостей за результатами табл. 1.

Таблиця 1. Теплофізичні характеристики досліджених зразків

Зразок	T_g , К	ΔT_g , К	ΔC_p , Дж/(кг·К)	ρ , кг/м ³	α
ЕП-I	305,7	39,4	0,547	1166,0	0,724
ЕП-I + 0,05%БКНТ	306,6	45,2	0,530	1166,5	0,737
ЕП-I + 0,08%БКНТ	307,5	47,0	0,445	1167,0	0,776
ЕП-I + 0,1%БКНТ	309,3	48,6	0,408	1167,2	0,802
ЕП-I + 0,2%БКНТ	308,5	39,0	0,371	1168,0	0,812
ЕП-I + 0,3%БКНТ	308,8	39,6	0,358	1169,5	0,819
ЕП-I + 0,4%БКНТ	308,6	39,2	0,305	1170,5	0,840
ЕП-I + 0,5%БКНТ	308,7	39,4	0,291	1170,0	0,847
ЕП-I + 1,0%БКНТ	308,7	39,4	0,263	1168,0	0,912
ЕП-II	348,0	26,2	0,382	1167,0	1,000
ЕП-II + 0,05%БКНТ	346,5	25,3	0,454	1167,5	0,993
ЕП-II + 0,08%БКНТ	346,2	25,4	0,510	1168,0	0,991
ЕП-II + 0,1%БКНТ	345,5	25,3	0,530	1168,0	0,987
ЕП-II + 0,2%БКНТ	344,5	27,5	0,424	1169,0	0,985
ЕП-II + 0,3%БКНТ	342,0	30,2	0,420	1170,0	0,974
ЕП-II + 0,4%БКНТ	338,1	36,4	0,414	1171,0	0,957
ЕП-II + 0,5%БКНТ	336,0	40,4	0,410	1172,0	0,948
ЕП-II + 1,0%БКНТ	333,2	48,3	0,339	1168,2	0,945

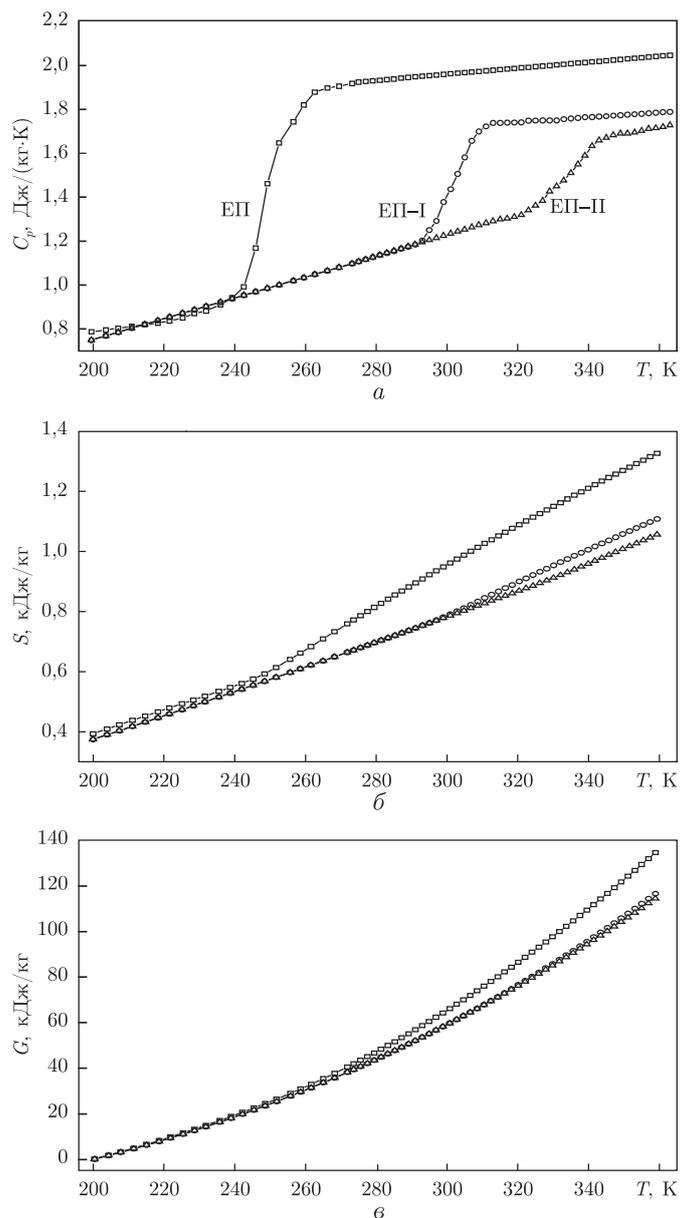


Рис. 2. Еволюція термограм ДСК при формуванні епоксидного полімеру (а), зміна ентропії в процесі формування ЕП (б), зміна вільної енергії Гіббса в процесі формування ЕП (в)

Підвищення температури склування зразків T_g серії ЕП-I разом з відповідним розширенням температурного інтервалу склування ΔT_g і значним зменшенням ΔC_p при збільшенні вмісту БКНТ до $w_n = 0,1\%$ свідчать про те, що в даній області складів БКНТ виступає як армуючий наповнювач щодо ЕП і приводить до збільшення гетерогенності НК. При подальшому підвищенні w значення T_g і ΔT_g проходять через максимум при $w_n = 0,1\%$ і залишаються приблизно однаковими при вищих w_n . На нашу думку, при $w_n > 0,1\%$ термодинамічний стан ЕП-I залишається сталим, а зменшення ΔC_p відбувається за рахунок зростання кількості контактів полімер-НН внаслідок підвищення валової питомої поверхні БКНТ.

Для зразків серії ЕП-ІІ температура склування у всьому інтервалі складів знижується з ростом w_n . Це свідчить про те, що у нанокомпозитах БКНТ утворюють стеричні перешкоди для формування полімерної сітки, які діють на структуру НК подібно до пластифікатора. Інтервал склування ΔT_g , проходячи через мінімум при $w_n = 0,1\%$, залишається приблизно сталим. Значення стрибка теплоємності ΔC_p зростають при вмісті БКНТ $w_n < 0,1\%$, проходять через свій максимум при $w_n = 0,1\%$ і тяжіють до зменшення при $w_n > 0,1\%$.

Обговорення результатів впливу термічного доотведення на теплофізичні властивості НК проведемо з аналізу складових рівняння (4). Різниця температур $(T_g - T_{g0})$ формально відображає загальний ефект зшивання НК. Нижчі значення цієї різниці у ЕП-І відносно до ЕП-ІІ свідчать про неповне зшивання компонентів у них. Зменшення значень $(T_g - T_{g0})$ у ЕП-ІІ зі збільшенням w_n свідчить про вплив БКНТ як стеричних перешкод для утворення сітки зв'язків навіть у цілком сформованому НК.

Значення $\delta T_g = T_{g\infty} - T_g$ у рівнянні (4) може бути мірою завершеності процесу зшивання (табл. 1). При $w \leq 0,1$ у ЕП-І δT_g зменшується і залишається приблизно сталим при подальшому збільшенні w . Для зразків серії ЕП-ІІ величину δT_g приймали як сталу. Оскільки після термообробки НК залишаються дещо недошитими відносно ЕП-ІІ, то зменшення різниці $T_{gEP\infty} - T_{gNK\infty}$ (де $T_{gEP\infty}$ — температура склування повністю сформованого ЕП, $T_{gNK\infty}$ — НК) слід сприймати як зменшення щільності зшивки внаслідок виникнення стеричних обмежень при збільшенні вмісту БКНТ. Комбінація цих складових формули (4) цілком відзеркалює характер залежності ступеня завершеності реакції зшивання у ЕП зі зміною складу НК (табл. 1).

Аналіз процесу термічного зшивання ЕП та НК будемо проводити в рамках класичної термодинаміки [5].

Оскільки функцією стану термодинамічної системи є внутрішня енергія U , то перехід із стану І у стан ІІ супроводжується зміною $\delta U_{I,II} = U_{II} - U_I = \delta Q_{I,II} - \delta A_{I,II}(\delta Q_{I,II} - \text{кількість теплоти, що надана системі, } \delta A_{I,II} - \text{робота, зроблена проти дії зовнішніх сил})$. У нашому випадку $\delta A_{I,II} \approx 0$. Звідси $\delta U_{I,II} = U_{II} - U_I = \delta Q_{I,II} = \delta H_{I,II} = (H_{II} - H_I)$. У НК зі зміною співвідношення компонентів енергія взаємодії полімер-наповнювач може бути розрахована як $(\delta H_{I,II})_{EP-BKNT} = (\delta H_{I,II})_{NK} - (\delta H_{I,II})_{EP}$ (рис. 3, а). Тоді зміна ентропії $\delta S_{EP-BKNT}$ та вільної енергії Гіббса $\delta G_{EP-BKNT}$ (рис. 3, б) обчислюється за формулами (2) та (3). Згідно з термодинамікою [8], зростання $\delta H_{EP-BKNT}$ слід сприймати як збільшення енергії, необхідної для формування НК при підвищенні w_n , збільшення $\delta S_{EP-BKNT}$ — як супутнє зростання гетерогенності. Зростання $\delta G_{EP-BKNT}$ добре корелює зі зниженням $T_{g\infty}$ при підвищенні вмісту БКНТ (табл. 1).

Якщо при термодозшиванні ЕП ступінь завершеності реакції змінюється на $\delta \alpha_{EP} = \alpha_{II} - \alpha_I$ і сумарна витрата енергії при цьому становила $\delta H_{I,II}$, то загальна енергія формування термодинамічної системи дорівнюватиме $\delta H_{\infty} = \delta H_{I,II}/(\alpha_{II} - \alpha_I)$. Енергія, що має бути втрачена на термічне дозшивання НК, дорівнює $\delta H_{NKзш} = \delta H_{EPзш}(\delta \alpha_{NK}/\delta \alpha_{EP})$. Внесок від взаємодії ЕП і БКНТ розраховується як різниця між енергіями, які затрачені на формування ЕП та НК, тобто $\delta H_{EP-BKNT} = \delta H_{NK} - \delta H_{EP}$. Рис. 3, в свідчить, що максимальна енергія взаємодії полімер-нанопоповнювач досягається при $w_n = 0,1 \div 0,4$. Очевидно це і є одним із факторів, що забезпечують досягнення оптимальних електро- та теплопровідних властивостей досліджених НК [2].

Таким чином, в результаті проведених досліджень при збільшенні вмісту БКНТ виявлено зменшення температури склування, розширення температурного інтервалу склування

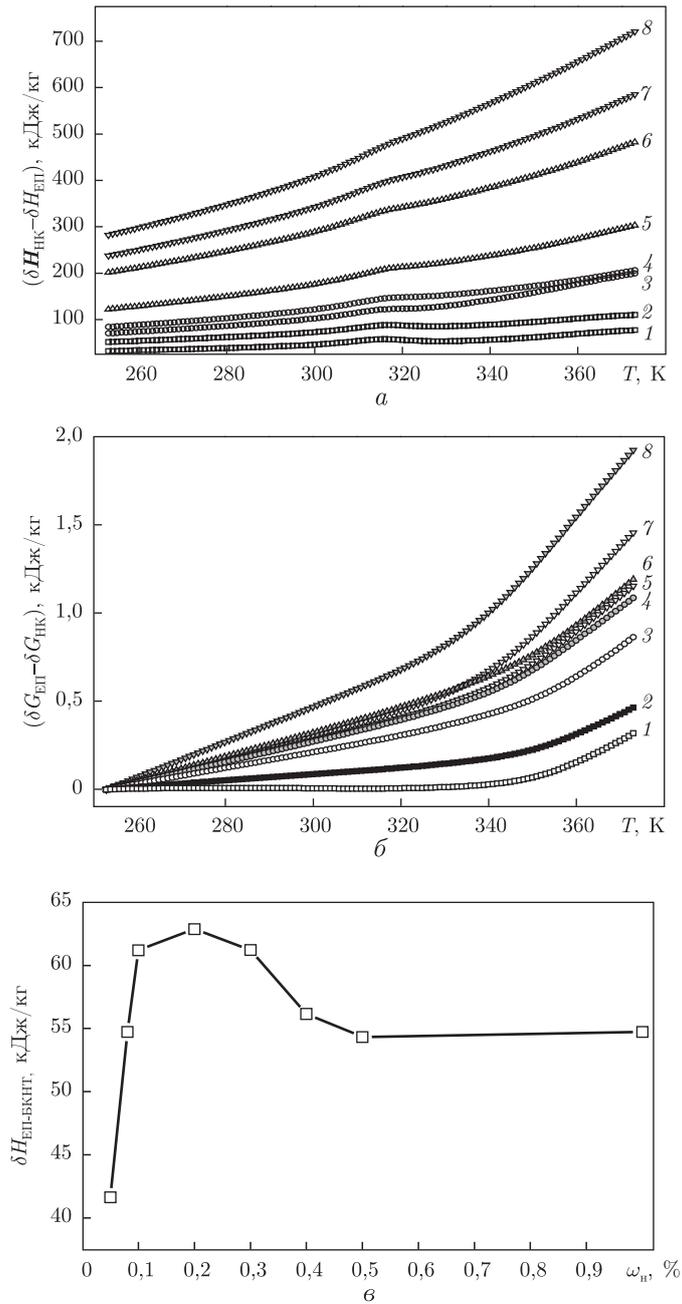


Рис. 3. Температурна залежність ентальпії взаємодії полімер БКНТ (а) та зміни вільної енергії Гіббса $\delta G_{\text{EP-БКНТ}}$ (б). Масовий вміст БКНТ: 1 – 0,05%; 2 – 0,08%; 3 – 0,1%; 4 – 0,2%; 5 – 0,3%; 6 – 0,4%; 7 – 0,5%; 8 – 1,0%. Концентраційна залежність внеску енергії взаємодії полімер-наповнювач у загальну енергетику формування НК (в)

у НК відносно ЕП-ІІ, підвищення вільної енергії Гіббса та зменшення ступеня завершеності реакції зшивання ЕП. Встановлено, що максимальна питома енергія взаємодії ЕП-БКНТ досягається при масовому вмісті нанонаповнювача від 0,1 до 0,4%.

1. Pantano A., Modica G., Cappello F. Multiwalled carbon nanotube reinforced polymer composites // Materials Science and Engineering. – 2008. – No 1–2. – P. 222–227.
2. Корсканов В. В., Мамуня Є. П., Карпова І. Л. та ін. Тепло- та електропровідність наноаповненого епоксидного полімеру // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 2. – С. 107–110.
3. Корсканов В. В., Мамуня Є. П., Бардаш Л. В., Файнлейб А. М. Электропроводность нанокомпозигов на основе сетчатых полимеров и карбонанотрубок // Доп. НАН України. – 2012. – № 12. – С. 111–117.
4. Лемеш Н. В., Лысенков Э. А., Гомза Ю. П. и др. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля // Укр. хім. журн. – 2010. – **76**, № 5. – С. 29–36.
5. Базаров И. П. Термодинамика. – Москва: Высш. шк., 1991. – 376 с.
6. Lopez I. J., Dolidze V., Aliev F. M. Relaxation processes in polymers filled with nanoparticles // J. of Non-Crystalline Solids. – 2010. – **356**, No 11–17. – P. 574–577.
7. Montserrat S. Effect of crosslinking density on $\Delta C_p(T_g)$ in an epoxy network // Polymer. – 1995. – **36**. – No 2. – P. 435–436.
8. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов / Пер. с англ. Ю. Л. Климонтовича. – Москва: Мир, 1990. – 608 с.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 11.06.2013

В. В. Корсканов

Термодинамика формирования и теплофизические свойства нанокомпозигов на основе эпоксидного полимера и карбонанотрубок

Исследованы теплофизические свойства нанокомпозигов (НК) на основе эпоксидного полимера (ЭП) и многослойных карбонанотрубок (МКНТ). Обнаружено снижение температуры стеклования, расширение температурного интервала стеклования в НК по отношению к ЭП, повышение свободной энергии Гиббса и уменьшение степени завершенности реакции сшивания с ростом содержания МКНТ. Установлено, что максимальная удельная энергия взаимодействия ЭП-МКНТ достигается при массовом содержании наноаполнителя $w = 0,1 \div 0,4\%$.

V. V. Korskanov

Thermodynamics of formation and thermophysical properties of the nanocomposites based on epoxy polymer and carbon nanotubes

The thermophysical properties of the nanocomposites (NC) based on epoxy polymer (EP) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) have been investigated. Reduction of the glass temperature, expansion of the glass transition interval, increase of the Gibbs free energy, and reduction of the degree of crosslinking, as MWCNTs content increases, are found. It is established that the maximum specific energy of interaction of EP-MWCNTs has been reached at the mass content of a nanofiller $w = 0.1 \div 0.4\%$.



УДК 538.915

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

Електронний стан атомів кисню в ядрі дислокації в кремнії

Електронний спектр надкомірки з 64 атомів Si, що містить домішковий атом О в міжвузловому положенні, розрахований методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Атомні позиції в надкомірці моделюються шляхом числового відпалу. Розраховано атомну структуру та електронні спектри ядра крайової дислокації, що містить домішковий кисень. Обговорюються зміни густини електронних станів, а також можливість формування магнітних моментів на дислокаційних обірваних зв'язках. Розглядається можливість виникнення магнітної взаємодії між дислокацією та домішкою кисню в кремнії. Аналізуються парціальні електронні спектри домішки кисню в міжвузловому положенні та в ядрі дислокації.

Електронні процеси в напівпровідникових структурах значною мірою визначаються дефектами та їх взаємодією між собою. Кисень — домінуюча домішка в монокристалах кремнію, вирощених методом Чохральського, яка в основному обумовлює їх електрофізичні та механічні властивості. Домішкові атоми О визначають поведінку термодонорів, термостабільність часу життя носіїв струму, утворення мікрodefektів [1]. За певних умов кисень може бути джерелом зародження дислокаційних колон, які слугують центрами захоплення для атомів важких металів. Таке явище, що отримало назву внутрішнього гетерування, є прикладом позитивного впливу домішок на якість кремнієвих пластин [1]. Відомо, що взаємодія дислокацій з точковими домішками, зокрема киснем, визначає швидкість руху дислокацій, а отже, і механічні властивості вказаних пластин. Останнім часом з'явилися нові експериментальні дані про вплив магнітного поля на взаємодію між домішковим киснем та дислокацією в кремнії [2].

Зважаючи на вищесказане, мета даної роботи полягала в установленні особливостей електронних станів домішок кисню в монокристалах кремнію в міжвузловому положенні та в околі ядра дислокації, а також в аналізі можливості виникнення магнітної взаємодії між дислокацією та домішкою атома О в кристалі кремнію.

Для з'ясування електронного стану домішок кисню в кремнії нами було розраховано криві густини електронних станів надкомірки з 64 атомів Si, яка містила домішковий атом

© І. В. Плющай, В. А. Макара, О. І. Плющай, Т. В. Волкова, 2013

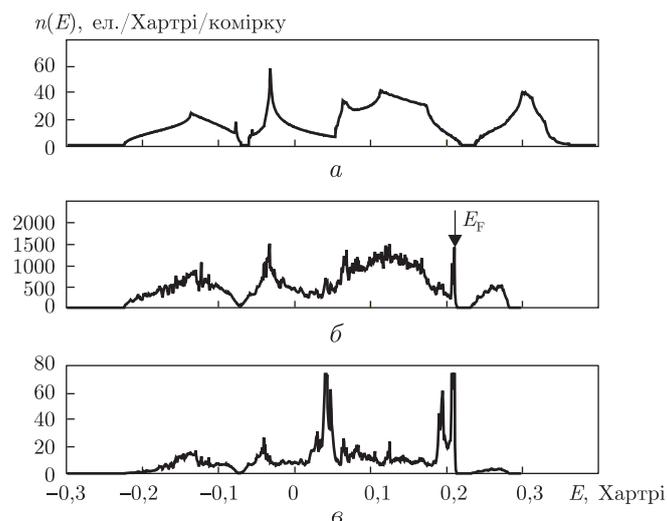


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів: *a* — кристалічного кремнію, *б* — надкомірки з 64 атомів Si та атома O в міжвузловому положенні; *в* — атома O в міжвузловому положенні. Рівень Фермі позначений стрілкою

O в міжвузловому положенні. Відповідна концентрація домішки $\sim 1,5\%$ (10^{20} см^{-3}). Розрахунок проводили методом функціоналу густини [3] в узагальненому градієнтному наближенні [4] за допомогою пакета програм ABINIT [5].

Попередніми дослідженнями [6, 7] особливостей електронного стану домішок кисню в кремнії доведено, що домінуючим станом кисню в кремнії є міжвузлове положення; спостерігається перерозподіл електронної густини від атома O до оточуючих атомів Si (домішковий атом набуває локального позитивного заряду); згідно з критерієм Стонера, на домішковому атомі O в міжвузловому положенні може формуватися магнітний момент. Однак слід відзначити, що попередні дослідження були проведені без врахування можливості зміни положення атомів Si навколо домішки атома, тобто без розгляду деформації ґратки навколо домішки. В представленому повідомленні проведено числовий відпал положень атомів за алгоритмом, наведеним у статті [8]. Положення атомів Si навколо домішкового атома O змінювались у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів. Відповідно проведених розрахунків, атоми першої координаційної сфери навколо кисню в міжвузловому положенні зміщуються до домішкового атома на 6,9%, атоми ж другої і третьої координаційних сфер, навпаки, зміщуються від домішкового атома на 3,1 і 0,9% відповідно. Зміщення атомів подальших координаційних сфер (всього наша надкомірка містить атоми до 9 координаційної сфери включно) незначні та затухають у міру віддалення від домішкового атома. Виграш енергії електронної підсистеми надкомірки за рахунок релаксації атомних позицій навколо зануреного кисню становить 0,2 eV ($7 \cdot 10^{-3}$ Hartree).

Енергетичну залежність густини електронних станів $n(E)$ надкомірки з 64 атомів Si, яка містить один міжвузловий атом O, ілюструє рис. 1, б. Для порівняння на рисунку *a* наведений електронний спектр монокристала кремнію без домішок. У цілому отримані спектри підтверджують наші попередні результати, але без урахування релаксації ґратки [6]. У спектрі спостерігається формування вузького додаткового піка в забороненій зоні безпосередньо над валентною зоною. Аналіз локального спектра атома O (див. *в* на рис. 1)

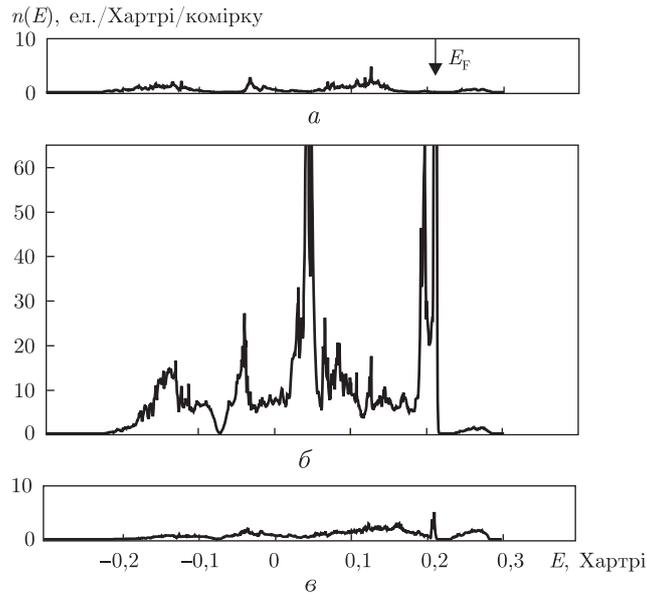


Рис. 2. Парціальні електронні спектри атома О в міжвузловому положенні (*a* — s-, *б* — p- та *в* — d-електрони). Тут і на рис. 4 — масштаб на всіх графіках однаковий

дозволяє зв'язати пік, що обговорюється, саме з електронними станами домішкового атома О. Принциповим є те, що домішкова підзона електронних станів кисню в міжвузловому стані дуже вузька (плоска) і частково заповнена. Останнє, згідно з критерієм Стонера, може привести до виникнення магнітного моменту на домішковому атомі.

Парціальні електронні спектри атома О в міжвузловому положенні демонструє рис. 2. Валентна орбіталь ізольованого атома О складається з 6 електронів — $2s^2 2p^4$. У випадку атома О, поміщеного у міжвузлове положення монокристала кремнію, по-перше, майже всі електрони перебувають в р-стані і, по-друге, їх загальна кількість становить приблизно 5 ($2p^5$). Останнє збігається з нашими попередніми результатами [7], згідно яких атом О в кристалі кремнію набуває локального позитивного заряду, тобто електронна густина зміщується до атомів Si.

За попередніми спін-поляризованими розрахунками [6], магнітний момент розглянутої системи становить $0,5 \mu_B$ на атом О, що добре узгоджується з даними результатами, оскільки валентний стан $2p^5$ передбачає один неспарений електрон.

Раніше нами були розраховані електронні спектри та магнітний момент крайової дислокації в кристалічному кремнії [9, 10]. Особливості розрахунку та вибору надкомірки докладно розглянуто в статті [9]. На рис. 3, *a* представлено електронний спектр надкомірки, що містить дислокаційний диполь. Основною відмінністю розрахованого електронного спектра надкомірки, що містить дислокаційний диполь у порівнянні зі спектром монокристалічного кремнію (див. *a* на рис. 1), є наявність гострого асиметричного піка в забороненій області під зоною провідності. Рівень Фермі, позначений на рисунках стрілками, потрапляє в область вказаного піка. Аналіз локальних електронних спектрів дозволяє зв'язати цей субпік з обірваними ненасиченими зв'язками на атомах Si в ядрі дислокації.

Наявність частково заповненого гострого піка (дислокаційної підзони) в електронному спектрі надкомірки, згідно з критерієм Стонера, може приводити до виникнення магнітного

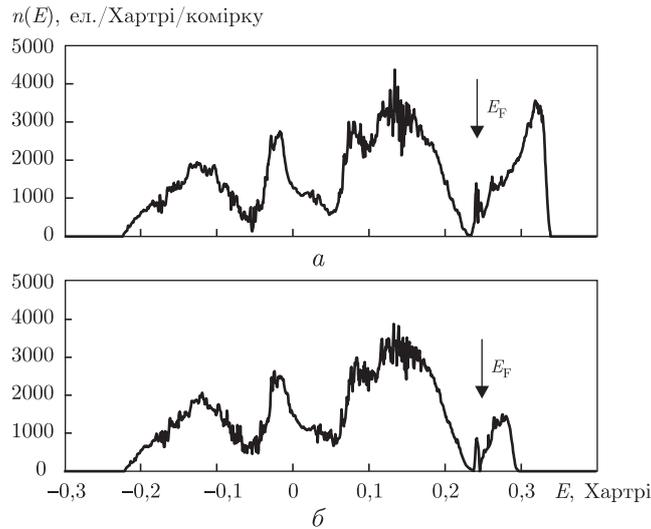


Рис. 3. Енергетична залежність густини електронних станів: *a* — надкомірки кремнію, що містить дислокаційний диполь; *б* — надкомірки кремнію, що містить дислокаційний диполь та два атоми О в ядрі дислокації

впорядкування за зонною схемою. Для перевірки цього припущення нами був проведений *ab initio* спін-поляризований розрахунок дислокаційної надкомірки [10], яким підтверджено, що основним буде дійсно спін-поляризований стан електронної підсистеми з виграшем по енергії 0,015 еВ ($5 \cdot 10^{-4}$ Хартрі) на надкомірку та магнітним моментом 1,25 μ_B на надкомірку, що містить два відрізки (диполь) крайової дислокації одиничної довжини.

Таким чином, нами теоретично показано можливість формування магнітних моментів на обірваних зв'язках крайової дислокації в кремнії та на домішковому атомі О в міжвузловому положенні, що може спричинити додаткові магнітні взаємодії між дислокацією та домішковими атомами О. Останнє, як вже відзначалося, має експериментальне підтвердження [2].

Для з'ясування особливостей електронного стану атомів О в ядрі крайової дислокації в кремнії нами проведено моделювання надкомірки з 180 атомів Si, що містила диполь з двох крайових дислокацій та два атоми О, поміщених в область ядра дислокації. Попередньо був проведений числовий відпал атомних положень за алгоритмом [8], що дозволило атомам О зайняти стабільне положення в ядрі дислокації.

Електронний спектр указаної надкомірки представлений на рис. 3, б. Можна зазначити, що додавання атомів О та релаксація структури спричинює часткове відокремлення дислокаційної підзони біля дна зони провідності з потраплянням рівня Фермі в утворену локальну псевдощілину. Останнє є досить характерною поведінкою. Релаксація атомних позицій, як правило, призводить до формування локальної псевдощілини в околі рівня Фермі, що відповідає зменшенню енергії електронної підсистеми.

Парціальні електронні спектри атома О в ядрі крайової дислокації демонструє рис. 4. Як і у випадку кисню у міжвузловому положенні, можна бачити, що майже всі електрони перебувають в р-стані, кількість s- й d-електронів незначна. Електронний спектр атома кисню в цілому якісно збігається з попереднім випадком, але має іншу форму. Кількість р-електронів 4,4, що дещо менше, ніж у випадку міжвузлового положення, але якісно ми все одно маємо локальний позитивний заряд на атомі О.

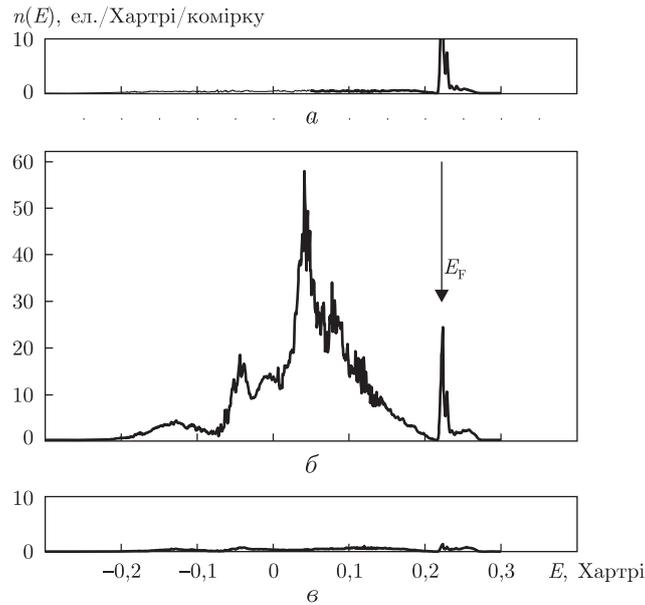


Рис. 4. Парціальні електронні спектри атома О в ядрі крайової дислокації (а – s-, б – р- та в – d-електрони)

Таким чином, проведені нами першопринципні розрахунки електронних спектрів атомів О в міжвузловому положенні та в ядрі крайової дислокації в кремнії виявили такі спільні риси: в обох випадках домішковий атом О набуває локального позитивного заряду та майже всі електрони перебувають в р-стані. Електронний спектр атома О, поміщеного в ядро крайової дислокації, відрізняється по формі. Останнє, очевидно, пов'язане зі зміною симетрії локального оточення домішкового атома О.

Магнітні моменти, що можуть формуватися як на міжвузлових атомах О, так і на обірваних зв'язках в ядрі крайової дислокації в кремнії, згідно з критерієм Стонера, повинні спричиняти додаткові магнітні взаємодії між цими дефектами, тобто появу так званого магнітомеханічного ефекту [11].

1. Бабич В. М., Блецкан М. І., Венгер Є. Ф. Кисень в монокристалах кремнію. – Київ: Інтерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
2. Yonenaga I., Takahashi K. Effect of magnetic field on dislocation-oxygen impurity interaction in silicon // J. Appl. Phys. – 2007. – **101**. – P. 053528–053531.
3. Gonze X., Amadon B. et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // Comp. Phys. Com. – 2009. – **180**. – P. 2582–2615.
4. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865–3868.
5. <http://www.abinit.org/>.
6. Плющай І. В., Макара В. А. Електронний та магнітний стан атомів кисню в монокристалах кремнію // Доп. НАН України. – 2009. – № 3. – С. 110–114.
7. Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І. Електронний, зарядовий та магнітний стани точкових дефектів у монокристалах кремнію // Там само. – 2011. – № 9. – С. 82–89.
8. Schlegel H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // J. Comp. Chem. – 1982. – **3**. – P. 214–218.
9. Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І. Електронні спектри та атомова структура крайової дислокації в кремнії // Металлофиз. новейш. технологии. – 2011. – **33**, спецвып. – С. 157–163.
10. Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І. Магнітний стан крайової дислокації в кремнії // Доп. НАН України. – 2013. – № 1. – С. 83–87.

11. Makara V. A., Steblenko L. P. et al. Effect of weak magnetic field on structural arrangement of extrinsic oxygen atoms and mechanical properties of silicon monocrystals // *Semicond. Phys., Quantum Electron. and Optoelectron.* – 2006. – 9, No 2. – P. 1–3.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 19.06.2013

И. В. Плющай, член-корреспондент НАН Украины **В. А. Макара**,
А. И. Плющай, **Т. В. Волкова**

Электронное состояние атомов кислорода в ядре дислокации в кремнии

Электронный спектр суперячейки из 64 атомов Si содержащей примесный атом O в межузловом положении рассчитан методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. Атомные позиции в суперячейке моделируются путем числового отжига. Рассчитаны атомная структура и электронные спектры ядра краевой дислокации, содержащего примеси кислорода. Обсуждаются изменения плотности электронных состояний, а также возможность образования магнитного упорядочения на дислокационных оборванных связях. Рассматривается возможность возникновения магнитного взаимодействия между дислокацией и примесью кислорода в кремнии. Анализируются парциальные электронные спектры примеси кислорода в межузловом положении и в ядре дислокации.

I. V. Plyushchay, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. A. Makara**,
A. I. Plyushchay, **T. V. Volkova**

Electronic state of oxygen atoms in a dislocation core in silicon

The electronic spectrum of a supercell with 64 Si atoms and the oxygen impurity in the interstitial position is calculated by the density functional theory in the generalized gradient approximation. The atomic positions of atoms in the supercell are modeled by simulating annealing. The atomic structure and the electronic spectra of an edge dislocation core containing the oxygen impurity are calculated. Changes in the density of electronic states, as well as the possible formation of a magnetic ordering on the dislocation core dangling bonds, are discussed. The possibility of the formation of a dislocation-oxygen impurity magnetic interaction in silicon is considered. The partial electronic spectra of the oxygen impurity in the interstitial position and in the dislocation core are analyzed.



УДК 551.46(267)+551.585.3+551.583.13+519.246.8

Академик НАН Украины В. Н. Еремеев, А. Н. Жуков, Н. Е. Лебедев,
А. А. Сизов

Исследование климатических тенденций Аравийского моря

По данным ре-анализа, результатов многолетних стационарных измерений и палеоре-конструкций исследовано пространственно-временное распределение ~60-летнего колебания гидрометеорологических, гидрофизических и гидробиологических параметров Аравийского моря и Индийского океана. Выявлена его ведущая роль в изменчивости режима муссонной циркуляции Индийского океана на протяжении последних двух столетий. Показаны особенности изменчивости указанных параметров и их спектральных структур для разных частей региона.

Недостаток данных контактных измерений по Аравийскому морю на масштабах десяти-летий приводит к заметным различиям в оценках климатических тенденций межгодовых колебаний его различных параметров [1, 2]. В публикации [3] было показано, что за исследованный в этой работе период 1985–2008 гг. величины межгодовых колебаний атмосферного давления, температуры воды и концентрации хлорофилла “а” в поверхностном слое Аравийского моря в основном не выходили за пределы их средних климатических вариаций последних 30–40 лет. Там же был сделан предварительный вывод, что основные воздействия, существенно меняющие режим муссонной циркуляции Аравийского моря, связаны не только с большими, чем размеры моря, масштабами по пространству (5000–8000 км), но и с большими, чем исследованный период, масштабами по времени (40–60 и более лет). Основную роль в такой изменчивости в пределах столетия играет ~60-летнее колебание.

Цель настоящего сообщения — проверка этого предположения на наиболее протяженных по времени рядах из массивов ре-анализа и стационарных измерений параметров атмосферы и гидросферы, а также отдельных палеоре-конструкциях Аравийского моря и Индийского океана. Аналитическая основа работы — ритмодинамический (резонансно-волновой) подход [4]. В нем для описания изменчивости природных процессов используется модель полифонического, фрактально-волнового вибратора.

© В. Н. Еремеев, А. Н. Жуков, Н. Е. Лебедев, А. А. Сизов, 2013

Такую полифоническую систему колебаний с их фрактальными свойствами можно рассматривать как средство передачи (трансформации) энергии и взаимодействий между разными масштабами изменчивости; ~ 60 -летнее колебание является существенной частью этого фрактально-волнового механизма в планетарных масштабах. Поиск колебаний осуществлялся посредством преобразования Фурье, а их выделение — цифровыми низкочастотными и полосовыми фильтрами скользящего среднего (ФСС и ПФСС соответственно).

Использованные в работе среднемесячные данные стационарных измерений атмосферного давления ($P_{\text{атм}}$, гПа), температуры атмосферы в приземном слое ($t_{\text{атм}}$, °C) и осадков (R , мм) были взяты из базы NCDC (<http://dss.ucar.edu/datasets/-ds570.0>). Источником аналогичных данных по уровню моря (SSH) (η , мм) была база данных PSMSL (<http://www.psmsl.org/>). Также были использованы массивы ре-анализа среднемесячных значений $P_{\text{атм}}$ (<http://index-of/pub/reanalysis-1/month/grb2d.lola/>), $t_{\text{атм}}$ за 1948–2007 гг., t_w , °C (воды), U , V , м/с (скорости ветра) из базы NCEP/NCAR (<http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/reanalysis-/reanalysis.shtml>), осадков GPCC (<http://gpcc.dwd.de>).

С учетом результатов [3], для анализа был выбран фрагмент поверхности в пределах $40,0^\circ$ с. ш. — $40,0^\circ$ ю. ш., $20,0$ – $90,0^\circ$ в. д. Для осреднения временных рядов массивов ре-анализа использовались четверти выбранного фрагмента — северо-запад (СЗ), северо-восток (СВ), юго-запад (ЮЗ) и юго-восток (ЮВ) с границами между севером и югом по 0° с. ш., западом и востоком — по 59° в. д.

Для анализа были использованы ряды палеорекоonstrukций по содержанию изотопа ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}$, ‰) в коралловых рифах из баз данных World Data Center A — Paleoclimatology (<http://medias.obs-mip.fr/paleo/datalist.html#coral>) в Малинди (Кения) и на о. Маэ (Сейшельские острова), побережье западной Австралии — Нингаллоо и скалы Хаутмен, в Акаба (Иордания) и Рас-Умм-Сидд (Египет) — на северо-западе Красного моря.

Запад и северо-восток Аравийского моря представляют ряды донных отложений фораминифер *Globigerina bulloides* (Оман) в процентах относительно всех других видов фораминифер (ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/-paleo/contributions_by_author/anderson2002/anderson2002.txt) и ряды логарифма толщины годовых слоев донных отложений на шельфе Пакистана.

Из базы данных World Data Center A были получены дендрохронологические данные (<http://medias.obs-mip.fr/paleo/ftp-treering.html>) в виде толщины годовых колец деревьев (мм) для района г. Симла (Индия) и городов Аквиран и Эфляни (Турция). Аналогичные ряды по годовым кольцам деревьев в Австралии (о. Тасмания) и Индии (Кашмир, Гималаи) были взяты из Time Series Data Library by R. Hyndman and M. Akram (<http://robjhyndman.com/TSDL/tree-rings/>). В качестве наиболее длинной реконструкции использован ряд содержания ^{18}O в кернах ледника горы Килиманджаро (Танзания) за 450–1950 гг. [5].

Ряды ре-анализа были обработаны ПФСС в диапазоне 20–30 лет и сглажены ФСС длиной 10 лет. На рис. 1 показана часть кривых, осредненных для приведенных выше четвертей исследуемого фрагмента. По полученным результатам видно, что основная роль в низкочастотной (НЧ) области исследованных величин принадлежит 60–70-летним квазипериодическим колебаниям. Есть определенная разница в фазах и периодах этих колебаний у разных параметров и в различных четвертях исследуемого фрагмента. Росту атмосферного давления, температуры воздуха и воды в этот период сопутствует снижение модуля скорости ветра для всех четвертей, кроме юго-восточной.

Для обеих температурных кривых, также как и для низкочастотных составляющих рядов скорости ветра (см. б на рис. 1) и количества осадков, заметно наличие другого коле-

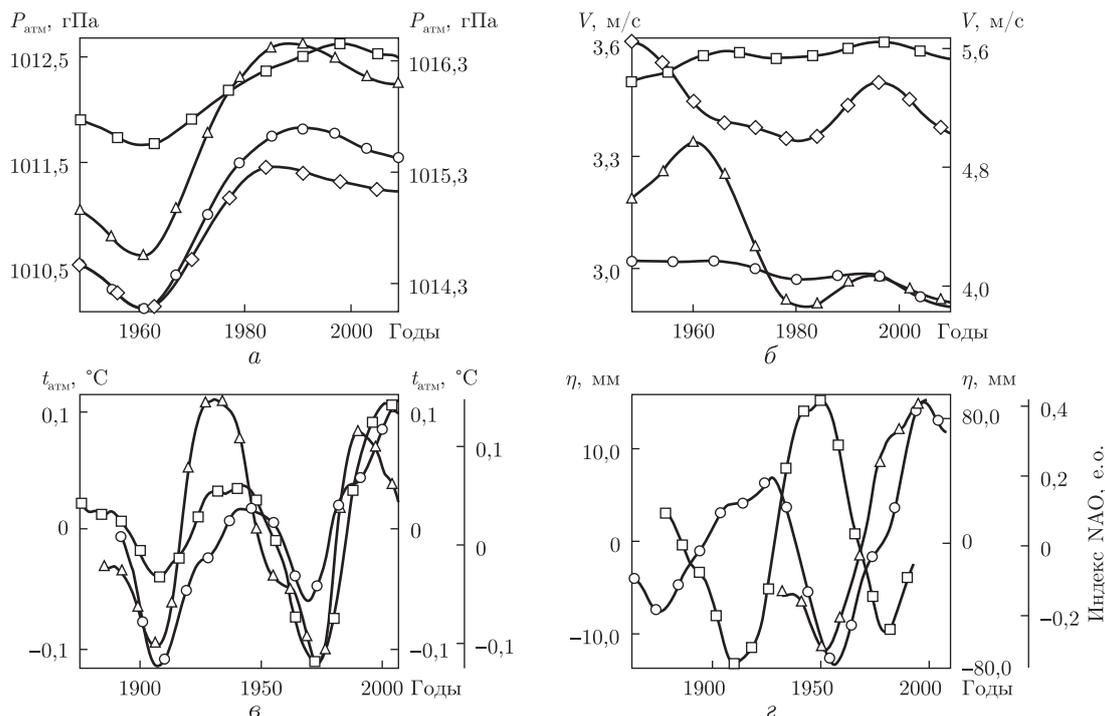


Рис. 1. НЧ-составляющие рядов среднегодовых значений (ре-анализ) атмосферного давления (*а*), модуля скорости ветра (*б*) для СЗ (Δ), СВ (\circ) (левая ось Y), ЮЗ (\diamond) и ЮВ (\square) четвертей исследуемого фрагмента. НЧ-составляющие рядов среднегодовых значений (NCDC) температуры воздуха для Порт-Элизабет (Δ), Лахора (\square) (1-я правая ось Y) и Тируванантапурама (\circ) (2-я правая ось Y) (*е*) и уровня моря (PSMSL) для Мумбаи (\square), Калькутты (Δ) (1-я правая ось Y), а также индекса NAO (\circ) (*з*)

бания с периодом ~ 30 лет. Практически во всех полученных спектрах, помимо ~ 60 -летней гармонике, заметны еще две группы гармоник 10–15 и 3–5 лет.

Аналогичные примеры для температуры воздуха в Порт-Элизабет (ЮАР), Лахоре и Тируванантапураме (Индия) приведены по данным NCDC (см. *е* на рис. 1). Длина этих рядов близка к полутора периодам исследуемого колебания. Как видно, все три представленные кривые имеют хорошо выраженную форму, но с разными значениями амплитуд и фаз колебания до и после 50-х гг. прошлого столетия. Близкие результаты получены для рядов атмосферного давления и осадков.

Примеры НЧ-составляющих рядов среднегодовых значений уровня моря по данным PSMSL для Мумбаи и Калькутты (Индия) иллюстрирует рис. 1, *з*. Как видно, они представляют собой колебания с периодами 60–80 лет, причем находящиеся в противофазе. Изменения уровня моря в Мумбаи близки по фазе к Фремантлу (запад Австралии), а в Калькутте — к Легаспи (Филиппины). Там же представлена НЧ-составляющая ряда индекса NAO (<http://climatedataguide.ucar.edu/guidance/>), выделенная ПФСС в диапазоне 50–70 лет и сглаженная ФСС с периодом 15 лет.

Этот результат и другие [6–8] указывают на то, что климатические изменения в регионах Северной Атлантики, Черного и Аравийского морей по ~ 60 -летнему колебанию происходят преимущественно в одной фазе, а, например, с Бенгальским заливом — в противофазе. Описание возможного механизма, объясняющего такое явление дальних связей (teleconnections), дано ниже.

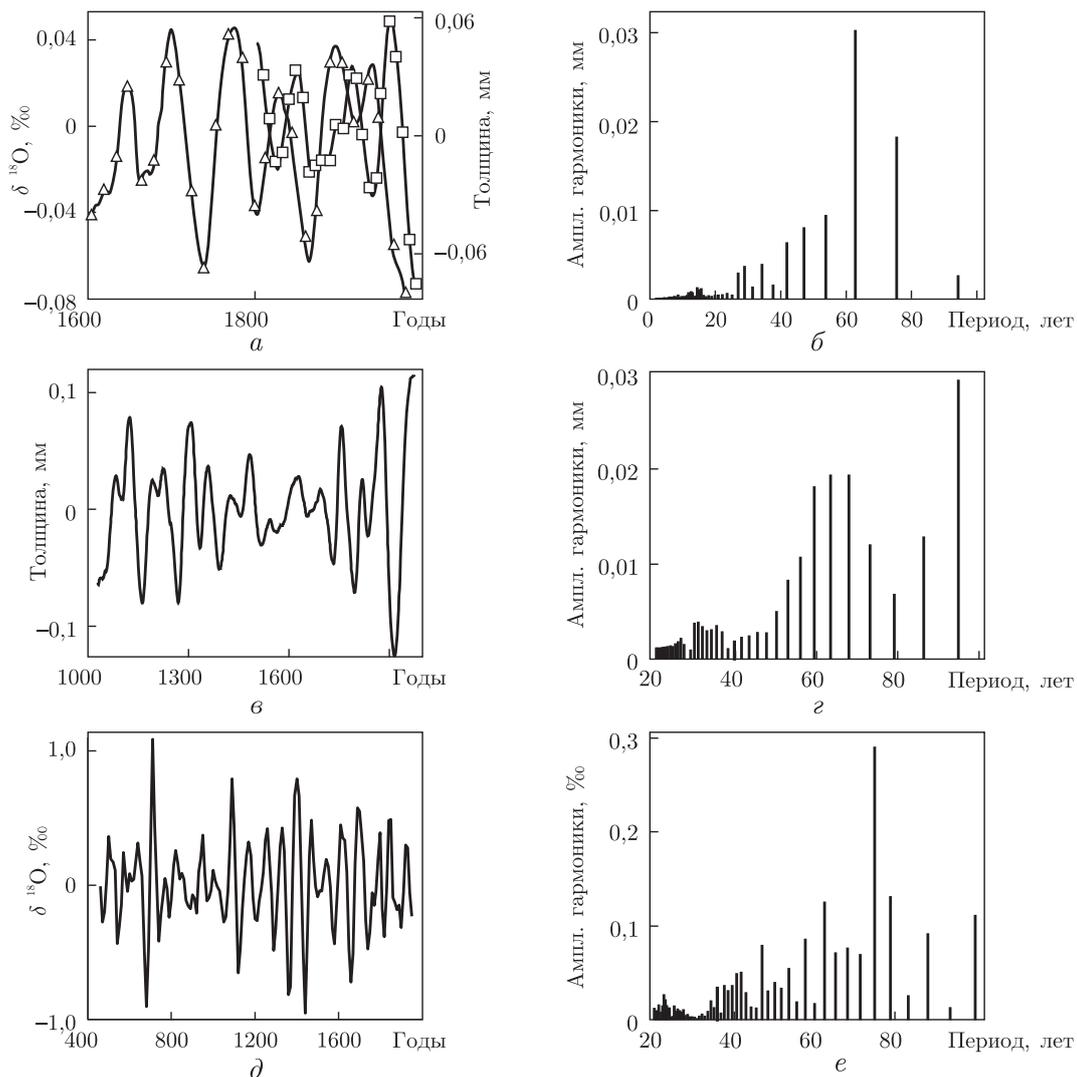


Рис. 2. ~ 60 -Летние составляющие после ФСС рядов палеореконоврестий содержания $\delta^{18}\text{O}$ в коралловых рифах в Малинди (\square) (ось Y слева) и по годовым кольцам деревьев в Кашмире (Δ) (справа) (а), по годовым кольцам деревьев в Австралии (в), $\delta^{18}\text{O}$ в кернах ледника г. Килиманджаро (д) и их спектры (б — Кашмир)

Для изучения пространственно-временных особенностей действия ~ 60 -летнего цикла аналогичная процедура была проведена и над палеоклиматическими рядами. Для выделения в них этого цикла использовались последовательные сглаживания ФСС с периодами 25 лет и 10–15 лет. Примеры сглаженных рядов приведены на рис. 2, а, в, д, их спектры — на рис. 2, б, г, е. Как видно, в диапазоне от 40 до 70–80 лет действует не одно или два, а группа междекадных колебаний с достаточно близкими частотами. При этом между кривыми на рис. 2, а, в, д также наблюдаются заметные фазовые различия, которые на разных временных участках могут меняться в широких пределах от синфазности до противофазности.

Палеоклиматические ряды дают возможность увидеть амплитудную модуляцию ~ 60 -летнего колебания, как это показано в [9]. На рис. 2, в ~ 60 -летнее колебание выделено из ряда по годовым кольцам деревьев в Австралии из Time Series Data Library последо-

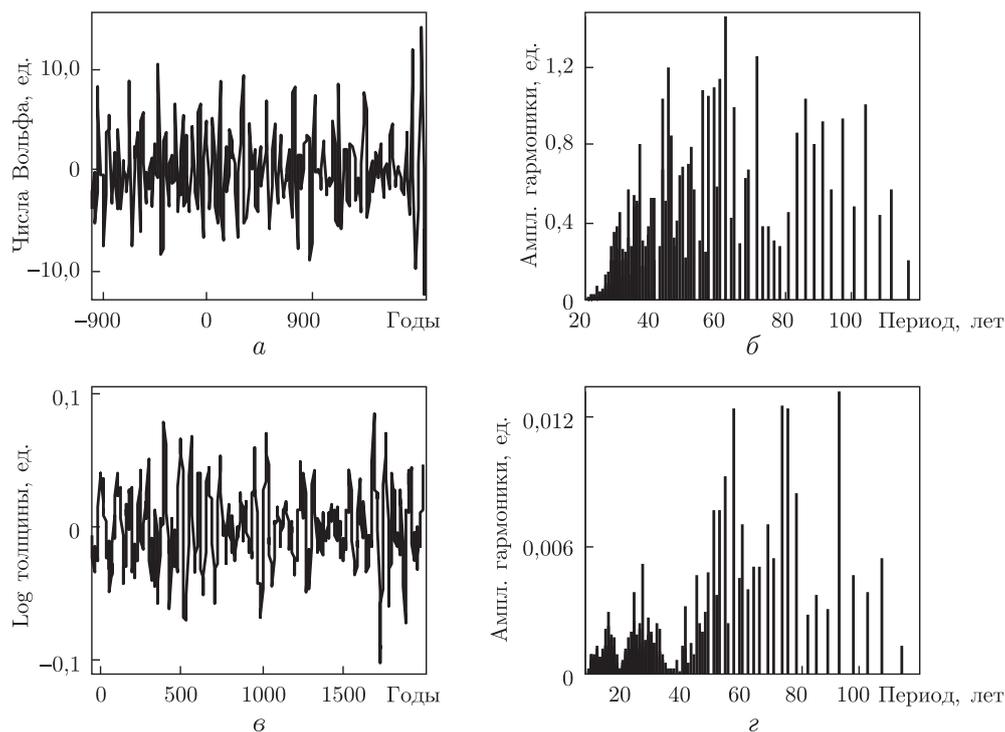


Рис. 3. Отрезок палеорекострукции чисел Вольфа за последние ~3000 лет после обработки ФСС (а) и высокочастотная часть его спектра (б); отрезок ряда логарифма толщины донных отложений на шельфе Пакистана за последние ~2040 лет после обработки ФСС (в) и высокочастотная часть его спектра (г)

вательно ПФСС диапазонами 400–700 и 40–80 лет, после чего сглажено ФСС с периодом 20 лет. Кривая (см. в на рис. 2) имеет двухстороннюю модуляцию и ее огибающая в сглаженном виде близка к колебанию с периодом 400–600 лет.

В спектре отфильтрованного посредством ФСС с периодами 400, 100 и 30 лет ряда ледника г. Килиманджаро (см. д на рис. 2) доминирует гармоника с периодом ~75 лет. Он также модулирован по амплитуде, т. е., как и исходный ряд г. Килиманджаро и большинство других климатических рядов, он, следуя терминологии [6], может быть назван композиционным или полифоническим.

Полученные результаты с учетом большой пространственной удаленности друг от друга пунктов наблюдений — побережья Африки, Австралии, предгорья Гималаев — указывают на общепланетарный характер выявленных колебаний. В статье [10] была показана связь ~60-летней изменчивости муссона с солнечной активностью. Но по другим публикациям, например в [11], видно, что наличие ~100-летнего и более НЧ-колебаний затрудняет обнаружение ~60-летней изменчивости в солнечной активности. Нами использован более длинный, чем в [11], ряд палеорекострукции чисел Вольфа за последние ~11000 лет [12]. Отрезок этого ряда (с 1000 г. до н. э. по 1895 г. н. э.) после последовательной обработки ФСС периодами 410, 110 и 50 лет иллюстрирует рис. 3. В его спектре (см. б на рис. 3) проявляются три группы доминант в диапазонах 42–46, 55–65, 70 и 80–90 лет. Последний диапазон относится к циклу Глейсберга. Более очевидный результат был получен после аналогичной обработки ряда донных отложений на шельфе Пакистана с 4509 г. до н. э. по 1950 г. н. э. (см. в). В его спектре доминанты находятся в диапазонах 50–60, 70–80 и 90–100 лет (см. г).

Заметные отличия в пространственно-временной реализации одних и тех же междекадных колебаний наблюдаются у всех геофизических параметров. Можно предположить, что образование и динамика таких локальных областей, например, в поле атмосферного давления, во многом являются следствием существования общепланетарного волнового поля (ОВП) ортогональных стоячих и бегущих волн и изменений, происходящих в нем на межгодовых масштабах в зависимости от фаз доминирующих циклов [6, 13].

Видимо, наиболее низкочастотные ячейки ОВП и образуют пространственные области синфазности или противофазности отдельных временных колебаний. Такая структура ОВП не статична, поскольку зависит от результатов суперпозиции бегущих волн. Это приводит к постоянным изменениям формы и положения областей одного фазового знака в виде колебаний относительно средних климатических величин [3].

Таким образом, согласно изложенным результатам исследований, можно утверждать следующее: ведущую роль в изменчивости режима циркуляции муссонной области Индийского океана в пределах последних двух столетий играет квазипериодическое колебание с периодом, близким к 60 годам; наличие в нем нескольких групп колебаний с близкими периодами в диапазонах 42–46, 55–65 и 70 лет приводит к его модуляции и, как следствие, к отличию фаз этого цикла в разных районах Индийского океана, причем эти свойства исследованного колебания устойчиво прослеживаются по разным типам данных палеореконокструкций на протяжении последних 2000–5000 лет; кроме ~60-летнего колебания, на межгодовых масштабах действует еще одна значимая группа колебаний с периодами менее 30 лет на фоне более низкочастотных с периодами ≥ 90 лет.

1. Goes J. I., Thoppil P. G., Gomes H. R. et al. Warming of the Eurasian landmass is making the Arabian sea more productive // *Science*. – 2005. – **308**, No 5721. – P. 545–547.
2. Vernekar A. D., Zhou J., Shukla J. The effects of Eurasian snow cover on the Indian monsoon // *J. Climate*. – 1995. – **8**. – P. 248–266.
3. Ereemeev V. N., Jukov A. N., Lebedev N. E. et al. Interannual fluctuations of the atmospheric pressure, sea surface temperature, and chlorophyll-a of the Arabian Sea // *Inter. J. Oceans and Oceanography*. – 2012. – **6**, No 2. – P. 83–93.
4. Еремеев В. Н., Жуков А. Н., Сизов А. А. Исследование особенностей ритмодинамики межгодовой изменчивости гидрометеорологических и гидрологических процессов в прибрежных зонах // *Докл. АН*. – 2006. – **409**, № 2. – С. 524–527.
5. Thompson L. G., Mosley-Thompson E., Davis M. E. et al. Kilimanjaro ice core records: evidence of Holocene climate change in Tropical Africa // *Science*. – 2002. – **298**. – P. 589–593.
6. Еремеев В. Н., Жуков А. Н., Сизов А. А. Исследование волновых свойств пространственной изменчивости температуры поверхности Атлантики на межгодовых масштабах // *Исследование Земли из космоса*. – 2012. – № 3. – С. 12–23.
7. Еремеев В. Н., Жуков А. Н., Крашенинникова М. А. и др. Волновые процессы в изменчивости поверхностной температуры Черного моря // *Докл. АН*. – 2012. – **443**, № 1. – С. 112–115.
8. Felis T., Pätzold J., Loya Y. et al. A coral oxygen isotope record from the northern Red sea documenting NAO, ENSO, and North Pacific teleconnections on Middle East climate variability since the year 1750 // *Paleoceanography*. – 2000. – **15**. – P. 679–694.
9. Burns S. J., Fleitmann D., Mudelsee M. et al. A 780-year annually resolved record of Indian ocean monsoon precipitation from a speleothem from south Oman // *J. Geophys. Res.* – 2002. – **107**, No D20. – P. 4434–4443.
10. Agnihotri R., Dutta K., Bhushan R. et al. Evidence for solar forcing on the Indian monsoon during the last millennium // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 2002. – **198**. – P. 521–527.
11. Bard E., Raisbeck G., Yiou F. et al. Solar irradiance during the last 1200 years based on cosmogenic nuclides // *Tellus*. – 2000. – **52B**. – P. 985–992.
12. Solanki S. K., Usoskin I. G., Kromer B. et al. An unusually active Sun during recent decades compared to the previous 11,000 years // *Nature*. – 2004. – **431**, No 7012. – P. 1084–1087.

13. *Tourre Y. M., White W. B.* Global climate signals and equatorial SST variability in the Indian, Pacific and Atlantic oceans during the 20th century // *Geophys. Res. Lett.* – 2006. – **33**. – L06716.

*Океанологический центр НАН Украины, Севастополь
Морской гидрофизический институт НАН Украины,
Севастополь*

Поступило в редакцию 23.05.2013

**Академік НАН України В. М. Єремєєв, О. М. Жуков, М. Є. Лебедєв,
А. О. Сизов**

Дослідження кліматичних тенденцій Аравійського моря

*За даними ре-аналізу, результатів багаторічних стаціонарних вимірювань і палеореко-
струкцій досліджено просторово-часовий розподіл ~60-річного коливання гідрометеороло-
гічних, гідрофізичних і гідробіологічних параметрів Аравійського моря та Індійського океа-
ну. Виявлено його провідну роль в мінливості режиму мусонної циркуляції Індійського океа-
ну протягом останніх двох століть. Показано особливості мінливості зазначених пара-
метрів та їх спектральних структур для різних частин регіону.*

**Academician of the NAS of Ukraine V. N. Eremeev, A. N. Zhukov, N. E. Lebedev,
A. A. Sizov**

Investigation of Arabian Sea's climatic trends

According to the data of re-analysis, long-term stationary measurements, and paleo reconstructions, the spatio-temporal distribution of ~60-year oscillation in hydrometeorological, hydrophysical, and hydrobiological parameters of the Arabian Sea and the Indian Ocean is investigated. The leading role of this oscillation in the variability of a monsoon circulation mode over the Indian Ocean for last two centuries is found. The features of the variability of these parameters and their spectral structures for different parts of the region are shown.

УДК 550.312(477)

П. Я. Куприенко, И. Б. Макаренко, О. В. Легостаева,
А. С. Савченко

Средняя плотность земной коры Кировоградского рудного района и слагающих его структур (центральная часть Украинского щита)

(Представлено академиком НАН Украины В. И. Старостенко)

Изучены особенности распределения и взаимоотношения средней плотности в земной коре Кировоградского рудного района (КРР) и слагающих его структур. Результаты исследований могут быть использованы при построении комплексной геолого-геофизической модели земной коры КРР, а также при поисках полезных ископаемых в этом районе.

Кировоградский рудный район (КРР) расположен в центральной части Ингульского мегаблока Украинского щита. С запада КРР ограничен Звенигородско-Братской, а с востока — Кировоградской зонами разломов [1]. В состав его структур вошли Корсунь-Новомиргородский анортозит-рапакиви-гранитный плутон на севере и Новоукраинский массив порфировидных гранитов и монциноидов на юге [2]. Широтной границей этих структур является Субботско-Мошоринская зона разломов, а осью — тектонический шов Херсон — Смоленск.

Новоукраинский массив относительно однороден, на 80% сложен гранат-биотитовыми и биотитовыми трахитоидными гранитами новоукраинского типа. Корсунь-Новомиргородский плутон гетерогенен, на 75–80% сложен гранитами рапакиви, на 10–15% — основными породами (габбро-анортозиты), на 3–5% — монциитоидами и другими образованиями. Представлен двумя массивами рапакививидных гранитов: Корсунь-Шевченковским (северным) и Шполянским (южным). Основные и средние породы образуют массивы габбро-анортозитов: в северной части Межиричанский, в центре Городищенский, Смелянский и Русскополянский, на юге — Новомиргородский. Анортозиты в этих массивах составляют 70–80% [2].

Целью настоящего сообщения является изучение особенностей пространственного взаимоотношения средней плотности земной коры Кировоградского рудного района и его структурных составляющих. Для этого использовались данные трехмерного плотностного моделирования [3]. Для основных структур КРР — массивов рапакививидных гранитов и габбро-анортозитов, а также Кировоградской, Звенигородско-Братской и Субботско-Мошоринской зон разломов — рассчитана средняя плотность на кровле каждого слоя земной коры мощностью 1 км. В результате сопоставления полученных значений со средней плотностью земной коры КРР установлено отклонение суммарной средней плотности массивов и разломных зон от его средней плотности, представленное на графиках, до глубины залегания раздела Мохо. Аналогичные расчеты проведены также на отдельных пикетах (пк) профилей глубинного сейсмического зондирования (ГСЗ) XXIV, XXV, XXX и геотраверса (ГТ) IV (рис. 1, 2).

Кривые распределения средней плотности с глубиной в Корсунь-Шевченковском (см. а на рис. 2), Шполянском (см. б) и Новоукраинском (см. в) массивах рапакививидных гра-

© П. Я. Куприенко, И. Б. Макаренко, О. В. Легостаева, А. С. Савченко, 2013

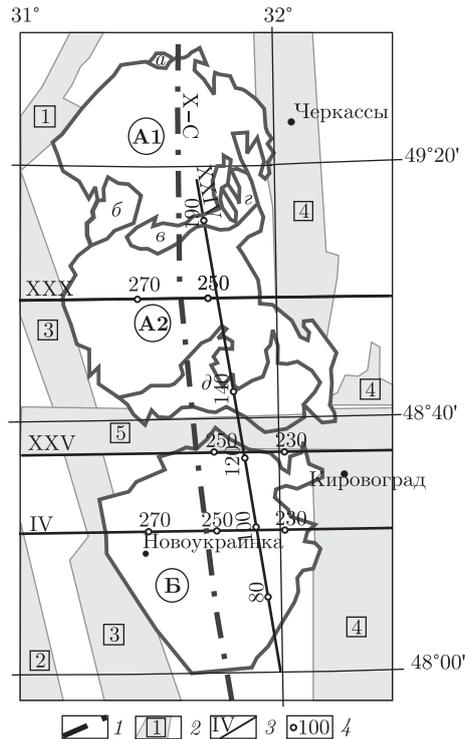


Рис. 1. Схема участка исследований: 1 — межрегиональный тектонический шов Херсон — Смоленск (X–С); 2 — зоны разломов (цифры в квадратах): 1 — Тальновская, 2 — Первомайская, 3 — Звенигородско-Братская, 4 — Кировоградская, 5 — Субботско-Мошоринская; 3 — линии сейсмических профилей; 4 — точки (пк) на профиле, для которых построены графики отклонения средней плотности отдельных структур от средней плотности в земной коре КРР.

Корсунь-Новомиргородский плутон: массивы рапакививидных гранитов: **A1** — Корсунь-Шевченковский, **A2** — Шполянский. **B** — Новоукраинский массив; массивы габбро-анортозитов: *a* — Межиричанский, *б* — Городищенский, *в* — Смелянский, *г* — Русскополянский, *д* — Новомиргородский

нитов по отношению к средней плотности пород КРР в верхней части земной коры (до 12–13 км) расположены в отрицательной области, т. е. средняя плотность рудного района в этом интервале глубин имеет большие значения. Следует отметить, что средняя плотность массивов незначительно меньше, чем в отдельных точках по профилям ГСЗ XXIV — пк 80, 100, 120 (см. *г* на рис. 2), ГСЗ XXX — пк 250 и ГСЗ XXX пк 270 (см. соответственно *д* и *ж* на рис. 2) и ГТ IV — пк 230, 250, 270 (см. *з*), расположенных в пределах этих структур. В точках виден резкий скачок плотности (уплотнение) на глубине 12 км в Корсунь-Шевченковском и Шполянском массивах, а также в Новоукраинском массиве на глубине 17 км, что координируется с сейсмическими данными, согласно которым мощность гранитов рапакиви в пределах Корсунь-Новомиргородского плутона составляет 10–12 км, а новоукраинских трахитоидных гранитов в пределах Новоукраинского массива — до 17 км. Эти глубины коррелируют с положением внутрикоревой отражающей поверхности K_2 [4].

В средней и нижней частях земной коры (глубже 12–17 км — раздел Мохо) кривые средней плотности, характеризующие Корсунь-Шевченковский и Шполянский массивы рапакививидных гранитов, практически совпадают с кривой средней плотности пород КРР (см. соответственно *a*, *б* на рис. 2). Кривая, соответствующая средней плотности Новоукраинского массива, незначительно отклонена в этом интервале в положительную область (см. *в*).

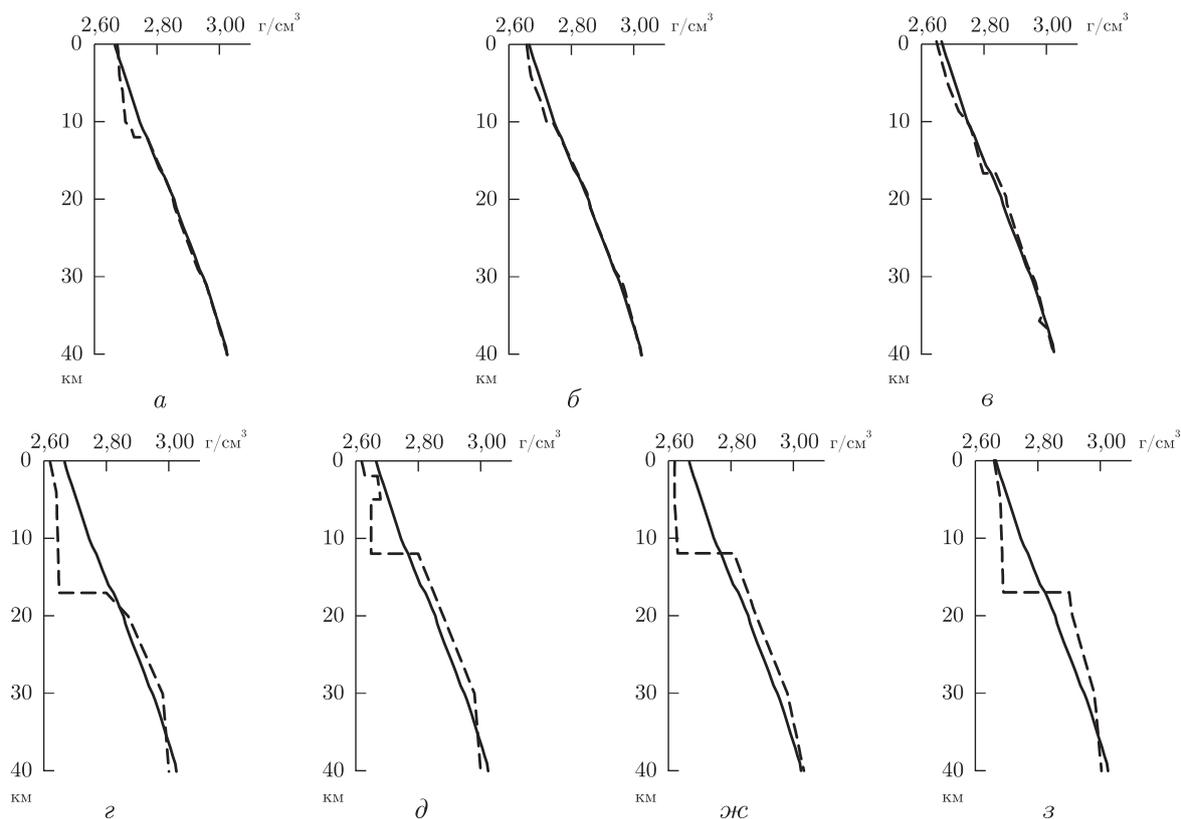


Рис. 2. Соотношение средней плотности в земной коре КРР (сплошная линия) и средней плотности (штриховая линия) в массивах рапакививидных гранитов: Корсунь-Шевченковский (а), Шполянский (б), Новоукраинский (в), а также в отдельных точках профилей ГСЗ XXIV — пк 80, 100, 120 (г), ГСЗ XXX — пк 250 (д), ГСЗ XXX — пк 270 (жс) и ГТ IV — пк 230, 250, 270 (з). Расположение пикетов на профилях ГСЗ и ГТ IV см. на рис. 1

Представляет интерес отклонение в диапазоне 5–12 км, которое присутствует на пк 250 (Шполянский массив) профиля ГСЗ XXX (см. д на рис. 2). В этом интервале, находясь в отрицательной области, кривая скачкообразно стремится в положительную, а затем таким же образом возвращается в исходное положение, т. е. присутствует “перевернутая” инверсия плотности. Причина такого отклонения не ясна.

Кривые распределения средней плотности с глубиной в Межиричанском, Русскополянском и Новомиргородском массивах габбро-анортозитов по отношению к средней плотности пород КРР с поверхности фундамента подобны и расположены в положительной области до глубины 2–4 км (см. рис. 1, 3). Затем они уходят в отрицательную область до глубины 12 км, где наблюдается резкий скачок плотности в сторону ее увеличения по отношению к средней плотности КРР. Кривые средней плотности Смелянского и Городищенского массивов находятся в отрицательной области до 10–12 км, а глубже характеризуются положительными значениями. В Смелянском массиве переход кривой средней плотности в положительную область (в интервале 5–20 км) плавный без резкого скачка плотности. Как видно из графиков, приведенных на рис. 3, массивы габбро-анортозитов уплотнены до максимальной глубины 5 км; ниже их средняя плотность незначительно больше, чем средняя плотность в земной коре КРР.

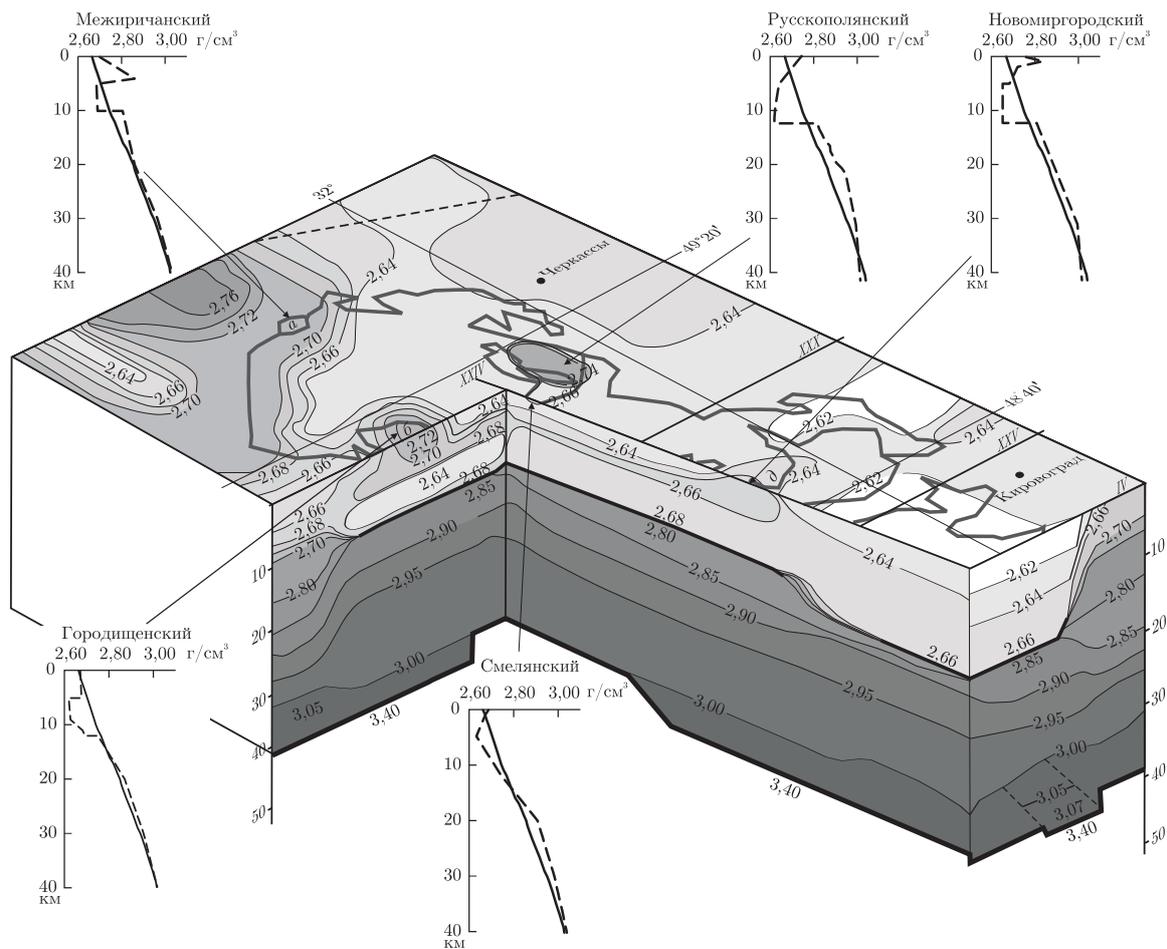


Рис. 3. Блок-диаграмма, показывающая распределение плотности (г/см^3) на поверхности фундамента и глубинные плотностные неоднородности в земной коре Корсунь-Новомиргородского плутона и Новоукраинского массива в сечении профиля ГСЗ XXIV и ГТ IV.

На графиках — соотношение средней плотности в земной коре КПП (сплошная линия) и средней плотности массивов габбро-анортозитов (штриховая линия): Межиричанского, Русскополянского, Новомиргородского, Городищенского, Смелянского

Неглубокое распространение габбро, габбро-норитов и габбро-анортозитов подтверждено и другими методами. Так, по геологическим данным в разрезе коры изучаемых массивов присутствуют тела основных пород, мощность которых составляет первые километры, увеличиваясь до 5–6 км лишь в районах краевых разрывных нарушений [2], что хорошо видно на геологических разрезах в работе [5]. По сейсмическим данным в пределах Корсунь-Новомиргородского плутона выявлено залегание нерасслоенных (массивных) интрузий на глубинах 1–4 км [6]. По данным метода обменных волн землетрясений (МОВЗ), на глубине 4–5 км прослежен горизонт, соответствующий, по-видимому, контакту пород кислого и основного составов [4].

Кривая распределения средней плотности с глубиной в Звенигородско-Братской зоне разломов расположена в положительной области от поверхности фундамента до глубины 20 км (см. *a* на рис. 4). В средней и нижней частях земной коры она практически совпадает с кривой средней плотности пород КПП.

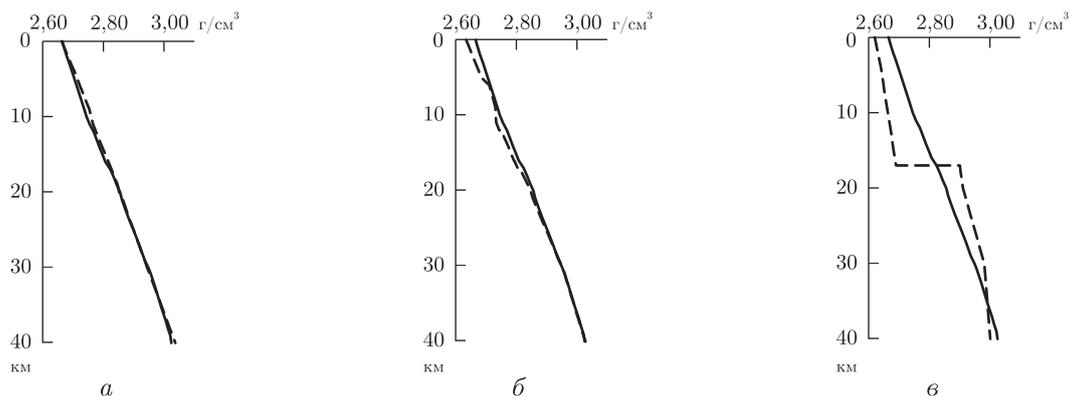


Рис. 4. Соотношение средней плотности в земной коре КРР (сплошная линия) и средней плотности в зонах разломов (штриховая линия).

Зона разломов: Звенигородско-Братская (а), Кировоградская (б), Субботско-Мошоринская (в)

Кривая средней плотности для Кировоградской зоны разломов расположена в отрицательной области от поверхности фундамента до глубины 30 км, далее она практически совпадает с кривой средней плотности пород КРР, как и кривая Звенигородско-Братской зоны разломов (см. б на рис. 4).

Расположение кривых средней плотности зон разломов в разных областях по знаку (зеркальное отображение) подтверждает увеличение основности пород в КРР с востока на запад по всей глубине земной коры.

Кривая распределения средней плотности с глубиной в Субботско-Мошоринской зоне разломов по отношению к средней плотности пород КРР расположена в отрицательной области до глубины 17 км, где наблюдается резкий скачок увеличения плотности и кривая отклоняется в положительную область (см. в на рис. 4).

В районе раздела Мохо большинство кривых плавно приближаются к среднему значению плотности КРР или даже незначительно возвращаются в отрицательную область (см. рис. 2–4).

Таким образом, в результате сопоставления средней плотности пород КРР и его структурных подразделений установлено следующее:

расхождение кривых в верхней части земной коры (12–17 км) имеют значительно большие значения (максимальное отклонение достигает $0,173 \text{ г/см}^3$) по сравнению с отклонениями в средней и нижней коре, которые колеблются в пределах $0-0,062 \text{ г/см}^3$;

плотность габбро, габбро-норитов и габбро-анортозитов в Межиричанском, Городищенском, Смелянском, Русскополянском и Новомиргородском массивах габбро-анортозитов на глубине 5 км нивелируется, совпадая с плотностью вмещающих пород, что указывает на неглубокое их распространение;

анализ отклонения кривых средней плотности Звенигородско-Братской и Кировоградской зон разломов позволяет предположить, что земная кора этих разломных структур отличается своими геологическими характеристиками.

1. Гинтов О. Б., Мычак С. В. Геодинамическое развитие Ингульского мегаблока Украинского щита по геолого-геофизическим и тектонофизическим данным // Геофиз. журн. – 2011. – 33, № 3. – С. 102–118.
2. Щербаков И. Б. Петрология Украинского щита. – Львов: ЗУКЦ, 2005. – 364 с.

3. Куприенко П. Я., Макаренко И. Б., Старостенко В. И., Легостаева О. В. Трехмерная плотностная модель земной коры и верхней мантии Ингульского мегаблока Украинского щита // Геофиз. журн. – 2007. – **29**, № 2. – С. 17–41.
4. Дрогицкая Г. М. Особенности глубинного строения земной коры Корсунь-Новомиргородского и Новоукраинского массивов по сейсмическим данным // Геодинаміка. – 2009. – № 1(8). – С. 76–83.
5. Оровецкий Ю. П., Яблочкина Л. М. Принцип внедрения основного расплава в Корсунь-Новомиргородском глубинном магматическом диапире // Докл. АН УССР. – 1981. – № 7. – С. 22–25.
6. Трипольский А. А., Калюжная Л. Т., Омельченко В. Д. Особенности глубинного строения плутонов гранитов рапакиви и габбро-анортозитов Украинского и Балтийского щитов (по сейсмическим данным) // Геофиз. журн. – 2000. – **22**, № 6. – С. 121–136.

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

Поступило в редакцию 22.05.2013

П. Я. Купрієнко, І. Б. Макаренко, О. В. Легостаєва, О. С. Савченко

Середня густина земної кори Кіровоградського рудного району та складових його структур (центральна частина Українського щита)

Вивчено особливості розподілу і взаємовідношення середньої густини в земній корі Кіровоградського рудного району (КРР) та складових його структур. Результати досліджень можуть бути використані при побудові комплексної геолого-геофізичної моделі земної кори КРР, а також при пошуках корисних копалин у цьому районі.

P. Ya. Kuprienko, I. B. Makarenko, O. V. Legostaeva, A. S. Savchenko

Earth's crust middle density of the Kirovograd ore district and its structures (central part of the Ukrainian shield)

The features of distribution and interrelation of the middle density in Earth's crust of the Kirovograd ore district and its structures are studied. The results of researches can be used in the construction of a complex 3-D geological-geophysical model of the Kirovograd ore district of Earth's crust and at the searches of minerals of this area.

С. В. Кушнір, М. В. Кость

Газовий осмос і його роль у формуванні газових родовищ Передкарпаття (Україна)

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

Встановлено, що помітна диференціація складу газів можлива лише при вертикальній міграції через достатньо ущільнені пласти глин. Для пояснення цього ефекту запропонована і теоретично обґрунтована концепція газового осмосу в нанопористих глинах. Відзначено, що в частково обезводнених глинистих пластах бароосмос і газовий осмос можуть співіснувати. На прикладі Залужанського газоконденсатного родовища показано, що при появі в розрізі осмотичних бар'єрів бароосмотичний профіль для пластових вод і крива зміни концентрації метану в газах розбиваються на кілька незалежних ділянок. Заповнення покладів родовища глибинними газами проходило поетапно, починаючи з колекторів верхніх горизонтів.

Вільні природні гази мають високу схильність до латеральної і вертикальної міграції в осадових породах [1–5]. Міграція газів через глинисті пласти залежить від їх водонасиченості і часто супроводжується помітною диференціацією. Основним результатом диференціації звичайно є зменшення в газах вмісту метану і збільшення вмісту вуглеводнів C₂–C₅ (ВВ) зі збільшенням глибини залягання газових покладів [3]. Для пояснення цього явища запропоновано кілька ідей (гравітаційне розділення, дифузія, хроматографічний ефект), але жодна з них не може визначити умов, що необхідні для реальної диференціації.

У новітній науковій літературі з нафтогазової геології вже відзначається можливість протікання в ущільнених породах не тільки дифузії, а й ефузії газів [5]. Однак причини ефузії в осадових породах та її геологічні наслідки досі залишаються невідомими.

Мета нашої роботи полягала у виявленні умов, необхідних для виникнення диференціації газів при їх вертикальній міграції та встановленні природи цього процесу на основі аналізу змін складу газів по покладах і бароосмотичних умов у пластових водах газових родовищ Передкарпаття.

Об'єкт дослідження — Залужанське газоконденсатне родовище (ГКР), де 13 газових покладів розташовані на глибинах понад 1 км при температурах від 36 до 111 °С. На рис. 1 зображено контури головних газових покладів та геологічний розріз родовища, що засвідчує його піднасувне положення і наводить на думку, що заповнення його покладів газом повинно було відбуватися з південно-східного боку через зону розущільнених піднасувних порід. Дані про газові поклади родовища та розраховані нами бароосмотичні характеристики пластових вод демонструє табл. 1. Загальна тенденція до збільшення вмісту метану в газах із зменшенням глибини їх залягання виражається тут у вигляді трьох незалежних хвиль збільшення в інтервалах від 3280 до 2700 м (НД-15 — НД-12Б), від 2800 до 2510 м (НД-12А — НД-10) та від 1840 до 1080 м (НД-6 — ВД-13), де початкові концентрації метану становлять відповідно 94,3, 93,1 та 92,3%. В інтервалі від 2350 до 1970 м (НД-9 — НД-7) вміст СН₄ практично незмінний ((96,2±0,5)%). За даними ДП “Західукргеологія”, домішки

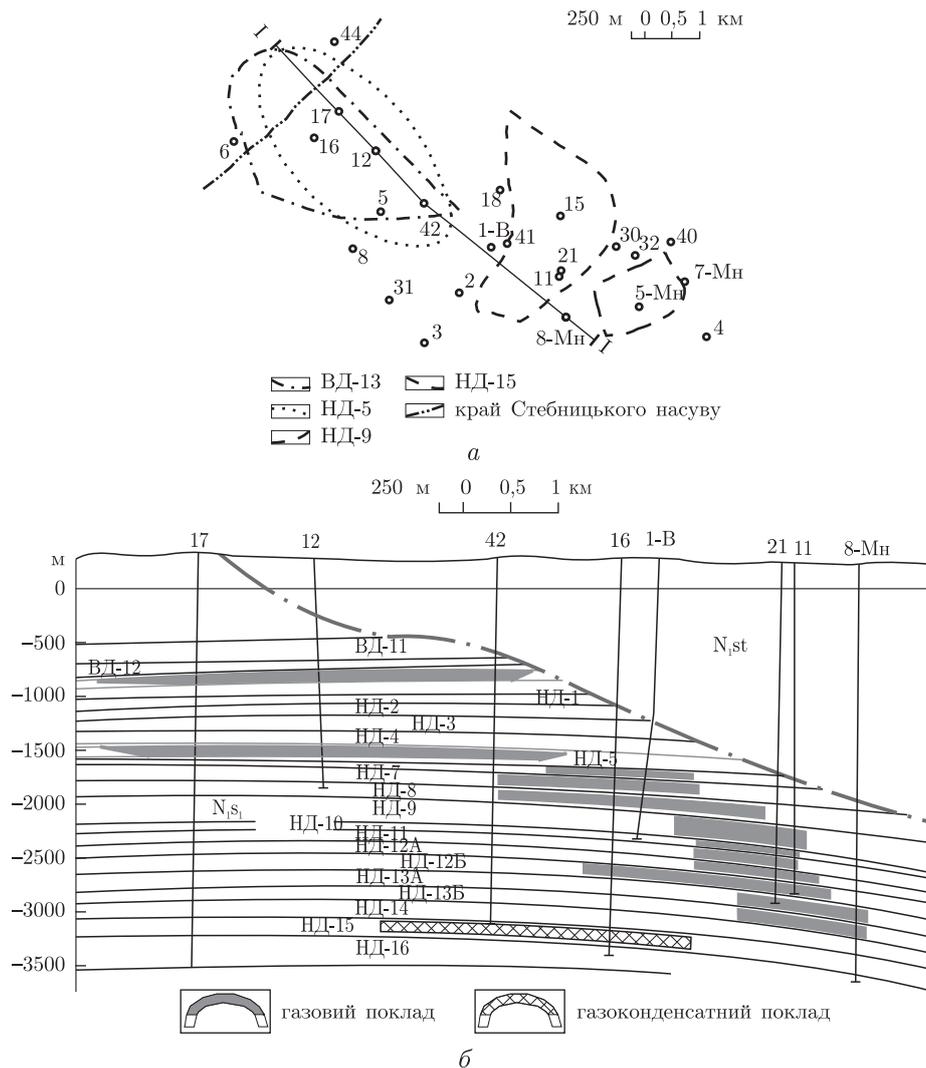


Рис. 1. Залужанське газоконденсатне родовище, за [6]:
 а — контури головних газових покладів; б — геологічний розріз I — I

водню і гелію в газах родовища виявлені лише в окремих горизонтах розрізу: гелію в покладах горизонтів НД-6 (0,004%) та НД-7 (0,007%), а водню — в горизонтах НД-5 (0,01%) та НД-9 (0,47%). Це засвідчує, що породи навколо цих покладів мають надзвичайно низьку газопровідність. Газовий конденсат є лише в горизонті НД-15

Схожу з газами хвилеподібну динаміку змін має величина мінералізації пластових вод. Осмотичний же напір у водах ($P_{o,n}$) з глибиною послідовно зростає, але ступінь їх відхилення від стану бароосмотичної рівноваги явно збільшується. На наш погляд, це можна вважати доказом того, що поклади верхньої частини розрізу сформувались раніше від нижніх, а умови для бароосмотичного концентрування їх вод виникали майже одночасно.

Геотермічний профіль родовища на рис. 2 зображено прямою лінією з градієнтом $3,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 100 м, а пластові тиски ($P_{пл}$) є близькими до умовно гідростатичних ($P_{гдр}$) лише до глибини 2800 м. На більших глибинах різко виділяється зона високих надгідростатичних тисків, які нарастають з явним прискоренням. Вважаємо його наслідком збільшення концентра-

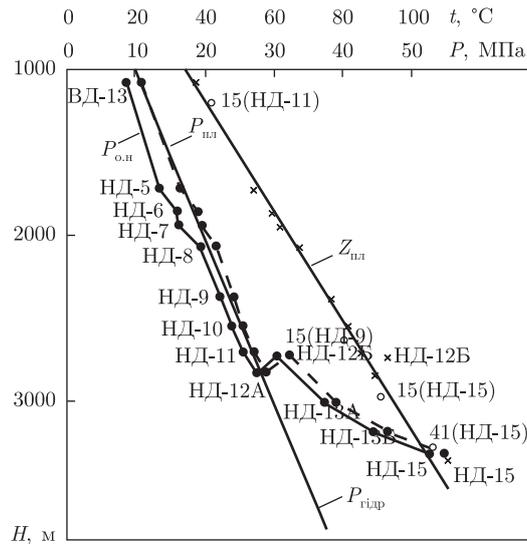


Рис. 2. Зміни пластового тиску, температури і бароосмотичного напору у пластових водах Залужанського ГКР.

На лінії $t_{пл}$ нанесено точки замірів для газів (x) та води (o)

ції газу і об'єму води у відповідних покладах за рахунок нових надходжень. Очевидно, що формування Залужанського родовища ще не закінчилось, і до нього знизу продовжують повільно надходити глибинні або і сингенетичні гази термokatалітичного розкладу залишкові розсіяної органічної речовини навколишніх порід при достатньо ще високих температурах ($>90\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Подібно до кривої $P_{пл}$, крива $P_{осн}$ також ділиться на дві незалежні частини. До горизонту НД-12А ($89,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $29,3\text{ МПа}$) це типовий бароосмотичний профіль, на якому видно

Таблиця 1. Характеристика покладів газу Залужанського ГКР, за [6]

Горизонт	Глибина, м	$Mn_{вод}$, г/дм ³	Пористість, %	Запаси газу, млн м ³	Вміст CH_4 , %	$P_{пл}$, МПа	t , °C	$P_{осн}$, МПа	α , %
ВД-13	1080	21,9	21,7	2531	98,38	10,7	36,5	9,0	84
НД-5	1700	38,1	18,0	4624	96,70	16,8	54	13,86	83
НД-6	1840	35,4	13,6	68	92,31	19,2	59,5	16,39	85
НД-7	1920	42,4	16,3	1416	95,87	20,0	61,5	16,5	83
НД-8	2050	23,3	14,7	1760	96,78	21,7	67,5	19,76	91
НД-9	2350	20,1	15,3	5008	96,08	24,3	77	22,62	93
НД-10	2510	17,1	13,5	365	97,58	25,9	81,5	24,44	94
НД-11	2670	18,06	13,4	345	96,70	27,5	86	25,94	94
НД-12А	2800	15,1	14,0	200	93,14	29,3	89,5	27,99	96
НД-12Б	2700	16,0	14,1	2026	98,47	32,5	93	31,1	96
НД-13А	2990	17,8	13,0	2250	95,73	39,5	97	37,95	96
НД-13Б	3150	21,4	13,3	2285	94,81	47,0	101,5	45,09	96
НД-15	3280	30,01	14,0	5062	94,33	55,1	111	52,55	95
Сумарно, млн м ³				27940	26863				
Сумарно, %				100	96,10				

Примітка. Mn — Мінералізація; $P_{пл}$ — пластовий тиск у воді; $P_{осн}$ — осмотичний напір води; α — ступінь відхилення від стану бароосмотичної рівноваги. Розрахунки $P_{осн}$ й α проведено за методикою [7] з урахуванням реальних пластових тисків й температур.

і ділянки концентрування пластових вод, і їх розведення. Це означає, що в пластових умовах бароосмос не припиняється при 60–70 °С [7], а може існувати і при 90 °С. Очевидно, що друга частина кривої $P_{o.n}$ (від НД-12Б) до бароосмосу вже не відноситься.

Неочікувано різний характер змін складу горючих газів на Залужанському ГКР спонукав нас перевірити (за даними [4]) ці самі параметри покладів на інших родовищах північно-західної частини Зовнішньої зони Передкарпатського прогину (ЗЗПП). Виявилось, що за вмістом CH_4 у газах усі багатопластові родовища можна розбити на дві групи:

1. Родовища з практично однаковим вмістом CH_4 в усіх покладах: Свидницьке, Хідновицьке, Садковицьке, Рудківське, Більче-Волицьке, Угерське, Опарівське, Дашавське, Вишнянське (тобто усі неглибоко залягаючі (до ~ 1 км)). На деяких з них проявляється слабе збільшення вмісту CH_4 уверх по розрізу на всіх або частині покладів.

2. Родовища з різним складом газів в окремих покладах: Залужанське, Пинянське, Летнянське, Вижомлянське і Никловецьке (тобто глибоко залягаючі (понад 1 км)). На них простежується тенденція до зменшення кількості CH_4 та збільшення вмісту ВВ униз по розрізу, аж до появи в нижніх горизонтах покладів з газовим конденсатом. Іноді у розрізах зустрічаються ділянки з практично незмінним складом газів.

Наведені факти підтверджують, що зменшення концентрації метану і збільшення вмісту ВВ у газах з глибиною реалізується тільки в певних геологічних умовах, однією з яких є достатня глибина залягання покладів, тобто і певне ущільнення глинистих порід [8]. Оскільки фільтрація через породи-колектори викликати диференціацію газів не може, а їх дифузія через водонасичені породи дуже повільна, то необхідно визнати, що розділення газів може відбуватись лише при їх міграції через достатньо ущільнені сухі (або частково обезводнені) глинисті товщі. Це означає, що глини можуть відігравати роль напівпроникних перегородок не тільки при міграції молекул H_2O із розчинів (бароосмос), а й при еміграції молекул CH_4 із газових сумішей. Тому розділення вуглеводневих газів на глинистих перегородках можна назвати газовим осмосом. Уперше на можливість такого процесу ми вказували в публікації [9].

З точки зору молекулярної фізики [10] газовий осмос може бути наслідком переходу міграції газів у глинах від фільтраційного до ефузійного режиму [11]. При фільтрації через малоущільнені глини гази зберігають свій склад і невпорядкований хаотичний рух молекул, які постійно зіштовхуються між собою. При молекулярній ефузії (наприклад, у вакуумі) рух молекул стає прямолінійним і зіштовхуються вони практично лише зі стінками посудини. Такий режим руху газів можна створити в дуже тонких капілярах або в нанопористих сухих матеріалах [12]. Очевидно, що в таких умовах параметри руху газів будуть визначатись уже їх молекулярними характеристиками (табл. 2). При 25 °С різні молекули мають різні характеристики, але однакові значення середньої кінетичної енергії. Обчислена нами

Таблиця 2. Деякі молекулярні характеристики природних газів [13, с. 143]

Газ	d , нм	\bar{v} , км/с при 25 °С	\bar{L} , нм при н. у.	$\bar{Z} \cdot 10^{-28}$, н/с
H_2	0,274	1,772	118,0	20,40
He	0,218	1,257	176,5	9,13
N_2	0,375	0,475	59,6	10,22
C_2H_6	0,530	0,448	29,8	19,70
O_2	0,361	0,434	64,4	8,87

Примітка. d — Діаметр молекули; \bar{v} — середня швидкість руху; \bar{L} — середня довжина вільного проходження; \bar{Z} — середнє число зустрічей з іншими молекулами за секунду.

швидкість руху молекули метану дорівнює $\sim 0,614$ км/с, тобто значно менша, ніж у водню і гелію, але більша, ніж у етану (C_2H_6). Якщо прийняти швидкість CH_4 за одиницю, то відносні швидкості виявляться такими:

$$\bar{v}(H_2) : \bar{v}(He) : \bar{v}(CH_4) : \bar{v}(C_2H_6) = 2,82 : 2,0 : 1,0 : 0,71.$$

Отже, в умовах ефузії з газової суміші рівних об'ємів H_2 , He , CH_4 й C_2H_6 найшвидше будуть емігрувати H_2 й He , найповільніше — C_2H_6 . Тому відносно до CH_4 водень і гелій будуть зменшувати, а етан — збільшувати свою концентрацію. Саме це і відбувається на газових родовищах, де, на нашу думку, реалізується газовий осмос. Очевидно, що в нанопористих глинах з їх складною системою наскрізних пор, реальна швидкість руху молекул буде значно меншою від наведених у табл. 2 значень \bar{v} , але набагато більшою, ніж при звичайній дифузії в мікропорах, де виникає опір зустрічних молекул.

Отже, для виникнення газового осмосу потрібні такі основні умови:
наявність пластів сухих (або частково обезводнених) нанопористих глин;
розташування цих пластів між газовими покладами;
достатньо високі температури і тиски, які прискорюють ефузію.

Із цього випливає, що нанопористими глинисті пласти стають на глибинах близько 1 км, де загальна пористість їх $< 20\%$. У водонасичених глинах залишається тільки осмотично зв'язана вода, а це надає матеріалу високу бароосмотичну провідність [7]. Отже, є всі підстави припустити, що в глинистому пласті над кожним газовим покладом спрямований вгору бароосмотичний потік молекул H_2O буде поступово "осушувати" поровий простір глин і створювати тим самим умови для появи газового осмосу [14].

Проведений аналіз дозволяє стверджувати, що диференціація газів на газових родовищах при вертикальній міграції можлива лише при наявності умов для газового осмосу. Очевидно, що в частково обезводнених глинистих пластах бароосмос і газовий осмос можуть співіснувати. Таке співіснування, на наш погляд, відбувається на Хідновицькому газовому родовищі і викликає постійне зростання його розрахункових запасів газу. Зона такого співіснування різних типів осмосу — це гребені складок, де розміщені найтонші пласти глин, що легко обезводнюються. Для піскуватих і слабко ущільнених глин характерні вже наскрізні пори мікронних розмірів, по яких можлива і фільтрація газів [8]. В такому випадку результати газового осмосу можуть стати малопомітними, як це спостерігалось на газових родовищах неглибокого залягання. Внаслідок різних механізмів процесів роль бароосмосу з глибиною послаблюється [7], а газового осмосу — посилюється.

Зібрані дані для Залужанського ГКР дозволяють припускати, що його поклади заповнювались глибинними газами поетапно, починаючи з колекторів верхніх горизонтів. Така гіпотеза узгоджується з відомою циклічністю тектонічних процесів на території ЗЗПП в середньосарматський час [15], коли закінчувалось формування Карпатської гірської системи і консолідована осадова товща міоценових порід почала повільно і ритмічно підніматись. Це спричинило поступове розущільнення і гідрогеологічне розкриття глибших колекторських структур та заповнення їх глибинними газами. Гідрогеологічна відкритість пізніше була зафіксована епігенетичними процесами цементації у вигляді близьких до умовно гідростатичних пластових тисків аж до нашого часу, коли всі газоносні горизонти стали гідрогеологічно закритими. Ступінь закритості у різних ділянках розрізу був різним, що пов'язано з різною чистотою глин і різними темпами їх цементації. За даними табл. 1, основні бар'єри для бароосмосу сформувались у горизонтах НД-12А, НД-10, НД-6 й ВД-13, а для газового

осмосу — в горизонтах НД-12Б, НД-10 й ВД-13. Між подібними бар'єрами виникали пізніше окремі ділянки концентрування пластових вод та газоосмотичного збагачення метаном газів окремих покладів.

Таким чином відзначимо, що газовий осмос не може виникати на багатопластових родовищах з пропластковими колекторами, де хоч один із пропластків залишається водонасиченим. У цьому випадку при невеликих градієнтах пластових тисків можлива лише повільна дифузія газів через водний розчин, а при великих градієнтах — видавлювання води із мікропор та струйна міграція газу без зміни його хімічного складу.

1. Соколов В. А. Геохимия природных газов. — Москва: Недра, 1971. — 384 с.
2. Жузе Т. П. Миграция углеводородов в осадочных породах. — Москва: Недра, 1986. — 188 с.
3. Геология и геохимия природных горючих газов: Справочник / Под ред. И. В. Высоцкого. — Москва: Недра, 1990. — 315 с.
4. Павлюх О. Особливості геологічної будови та формування покладів газу в Зовнішній зоні Передкарпатського прогину // Геологія і геохімія горюч. копалин. — 2009. — № 3./4. — С. 31–43.
5. Перспективи нафтогазоносності глибокостанурених горизонтів осадових басейнів України: Матеріали конф. (Івано-Франківськ, 20–23 верес. 2005 р.) / За ред. Б. Й. Маєвського. — Івано-Франківськ: Факел, 2005. — 219 с.
6. Атлас родовищ нафти і газу України: В 6 т. / За ред. М. М. Іванюти. — Львів: Центр Європи, 1998. — Т. 4. Західний нафтогазоносний регіон. — 328 с.
7. Кушнір С. В. Бароосмотичний аналіз як новий метод гідрогеологічних досліджень // Доп. НАН України. — 2009. — № 11. — С. 104–110.
8. Гольдберг В. М., Скворцов Н. П. Проницаемость и фильтрация в глинах. — Москва: Недра, 1986. — 160 с.
9. Кушнір С., Кость М., Дудок І., Паньків Р. Бароосмотичний аналіз гідрогеологічних умов на Хідновицькому газовому родовищі // Геологія і геохімія горюч. копалин. — 2011. — № 1./2. — С. 86–88.
10. Кушнір Р. М. Загальна фізика. Механіка. Молекулярна фізика. — Львів: Видав. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2003. — 404 с.
11. Ruthven Douglas M., De Sisto W. J., Higgins S. Diffusion in a mesoporous silica membrane. Validity of the Knudsen diffusion model // Chem. Eng. Sci. — 2009. — 64, No 13. — P. 3201–3203.
12. Li Z., Hong L. On the Knudsen transport of gases in nanochannels // J. Chem. Phys. — 2007. — 127. — 074706, 5 pp.
13. Бенсон С. Основы химической кинетики. — Москва: Мир, 1964. — 603 с.
14. Гамаюнов Н. И., Гамаюнов С. Н., Миронов В. А. Осмотический массоперенос. — Тверь: ПТУ, 2007. — 228 с.
15. Вялов В. С., Гавура С. П., Даныш В. В. и др. История геологического развития Украинских Карпат. — Киев: Наук. думка, 1981. — 180 с.

Інститут геології і геохімії горючих
копалин НАН України, Львів

Надійшло до редакції 02.04.2013

С. В. Кушнір, М. В. Кость

Газовый осмос и его роль в формировании газовых месторождений Предкарпатья (Украина)

Установлено, что заметная дифференциация состава газов возможна лишь при вертикальной миграции через достаточно уплотненные пласты глин. Для объяснения этого эффекта предложена и теоретически обоснована концепция газового осмоса в нанопористых глинах. Отмечено, что в частично обезвоженных глинистых пластах бароосмос и газовый осмос могут сосуществовать. На примере Залузжанского газоконденсатного месторождения по-

казано, что при появлении в разрезе осмотических барьеров бароосмотический профиль для пластовых вод и кривая изменения концентрации метана в газах разбиваются на несколько независимых участков. Заполнения залежей месторождения глубинными газами проходило поэтапно, начиная с коллекторов верхних горизонтов.

S. V. Kushnir, M. V. Kost'

Gas osmosis and its role in the formation of gas fields of the Ciscarpathian region (Ukraine)

It is established that the noticeable differentiation of a gas composition is possible only with vertical migration throughout rather consolidated seams of clays. To explain this effect, we have proposed and theoretically grounded a concept of gas osmosis in nanoporous clays. It is noted that, in the partly water-free clay layers, baroosmosis and gas osmosis can coexist. By the example of the Zaluzhany gas-condensate field, it is shown that, with the appearance of osmotic barriers in the section, a baroosmotic profile for formation waters and a curve of change in the methane concentration in gases are divided into several independent plots. It is noted that the filling of the reservoir by deep-seated gas was held in stages, starting from the collectors of the upper horizons.

І. М. Наумко, І. М. Куровець, С. С. Куровець, Б. Е. Сахно,
П. С. Чепусенко

Леткі компоненти флюїдних включень у мінералах і закритих пор порід перспективно сланцевогазоносних комплексів палеозою Волино-Поділля

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

Встановлено перевагу метану (до 100% за об'ємом) та наявність етану, діоксиду вуглецю та азоту в летких компонентах флюїдних включень у мінералах і закритих пор аргілітів, перспективних на "сланцевий" газ відкладів палеозою Волино-Поділля (згідно з вперше отриманими даними мас-спектрометричного хімічного аналізу). Низькі значення відносної газонасиченості в аргілітах можуть свідчити про перетворення органічної речовини як джерела летких сполук при невисоких (переважно літостатичних) тисках, водночас на порядок вищі її величини в прожилковому кальциті вказують на приплив глибинних мігрувальних палеофлюїдів. Запропоновано ймовірний механізм газогенерації в поровому просторі порід перспективно сланцевогазоносних комплексів.

Аналіз проблеми так званого сланцевого газу ("сланцевого" газу, shale gas) показав [1], що на відміну від традиційних покладів природного газу для порід-колекторів якого (незалежно від типу) характерна висока відкрита пористість і наявність суцільної газової фази, "сланцевий" газ як дискретна газова фаза знаходиться у газоносних сланцях — осадових дуже щільних низькопроникних пелітоморфних породах з підвищеним вмістом органічної речовини ($\geq 1\%$, для прикладу — у північноамериканських родовищах 0,6–8,5%) у межах чорносланцевих формацій.

У межах південно-західної окраїни Східноєвропейської платформи, включаючи й територію України, перспективно сланцевогазоносні комплекси — це морські глибоководні теригенні відклади, переважно граптолітові аргіліти нижнього палеозою (ордовик, силур) [2, 3]. Збагаченість цих шарів органічною речовиною дає підставу розглядати їх як газоутворювальні [4].

Представницький розріз чорносланцевих відкладів силуру Волино-Поділля (захід України) із достатнім для аналізів відбором керна розкрито параметричними свердловинами Ліщинська-1 і Бучач-3 у Львівському прогині.

Як свідчить світовий досвід, перспективні на "сланцевий" газ породні комплекси загалом повинні характеризуватися такими показниками:

вміст органічної речовини не менше ніж 1%;

ступінь термічної зрілості органічної речовини за відбивною здатністю вітриніту більше від одиниці;

вміст глинистого матеріалу не більше ніж 50%.

Виконані нами в цьому плані [5] дослідження граптолітових аргілітів силуру за розрізом параметричної свердловини Ліщинська-1, зокрема, показали таке.

Ці породи — типові чорні масивні аргіліти, що збагачені органічною речовиною (рис. 1), зустрінуті в інтервалі 2278–3537 м і розбиті множиною субвертикальних, рідше горизонтальних, тріщин, залікованих переважно кальцитом з утворенням прожилково-вкрапленої

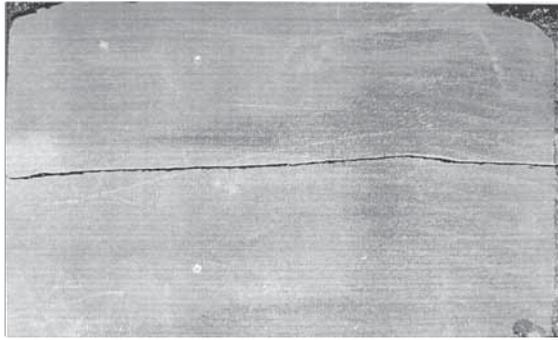
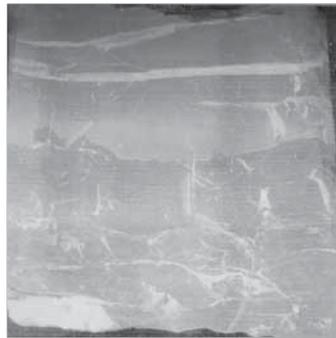


Рис. 1. Типовий вигляд чорних масивних граптолітових аргілітів силуру, збагачених органічною речовиною, в керні за розрізом параметричної свердловини Ліщинська-1 (зр. № 61, інт. 3402–3406 м). Натур. величина



a



б

Рис. 2. Субвертикальні та горизонтальні тріщини в граптолітових аргілітах, що заліковані кальцитом з утворенням прожилково-вкрапленої мінералізації у керні за розрізом параметричної свердловини Ліщинська-1:

a — зр. № 48, інт. 2800–2804 м. Натур. величина; *б* — зр. № 46, інт. 2800–2804 м. Натур. величина

мінералізації (рис. 2). Згідно з результатами лабораторних петрофізичних досліджень, відкрита пористість аргілітів змінюється в межах від 0,6 до 2,4% і вони практично непроникні (менше $0,001 \cdot 10^{-3}$ мкм²). Вміст карбонатного матеріалу досягає 20%. Найменша об'ємна вага (2,64–2,70 г/см³) характерна для аргілітів з вуглефікованою речовиною, а найвища (2,75–2,8 г/см³) — для аргілітів масивних гідрослюдистих з включеннями піриту. За даними термічного аналізу 21 проби встановлено, що вміст ТОС (total organic carbon) змінюється від 0,75 до 2,38%. Вміст кремнезему, за результатами хімічного аналізу, становить в середньому 50% незалежно від глибини. Проби після подрібнення добре просівалися, що (разом з указаними даними) свідчить про перевагу кремнеземистої складової над глинистою; це, вірогідно, сприятиме гідророзривним явищам.

Оскільки для відкладів Волино-Поділля загалом витримуються всі необхідні критерії перспективних на “сланцевий” газ породних комплексів, що узгоджується з даними, отриманими на прилеглий території Польщі [4], то пріоритетне завдання сучасного етапу їхнього вивчення в регіоні вбачається у визначенні вмісту і особливостей просторового розподілу в них “сланцевого” газу. Відтворенню флюїдного режиму процесів мінералогенезу при формуванні перспективно сланцевогазоносних шарів сприятимуть дослідження складу летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор порід як реліктів флюїдного середовища формування та перетворення осадових товщ, до яких приурочено “сланцевий”

газ. З цією метою нами вперше застосовано мас-спектрометричний хімічний аналіз складу летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор порід.

Склад летких компонентів, відносні газонасиченість ΔP (приріст тиску в напускній системі мас-спектрометра відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па, внаслідок вивільнення летких компонентів) та водонасиченість C_{H_2O} (вміст пари води (поглинач — P_2O_5) у загальному об'ємі вивільнених летких компонентів) визначали на часопротітному мас-спектрометрі МСХ-3А (1–200 а. о. м.) [6]. Характерною особливістю цього методичного підходу є вивільнення летких компонентів з флюїдних включень у мінералах і закритих пор порід при механічному подрібненні проби шляхом роздавлювання зразка у спеціально сконструйованій металевій циліндричній ступці між двома плоскопаралельними побідитовими поверхнями (неважка 200 мг, фракція +1 –2), що наближає процес до умов подрібнення порід у зоні штучного гідравлічного розриву.

У складі летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор вмісних порід (аргілітів) з усіх досліджених інтервалів за розрізом св. Ліщинська-1 переважає метан (до 100% за об'ємом в інтервалах, м: 2750–2755, 2800–2804, 2998–3003), однак на глибших горизонтах (інтервали, м: 3402–3406, 3500–3504) за рахунок спаду вмісту метану (CH_4) (79,2, 62,1% за об'ємом відповідно) зростає концентрація діоксиду вуглецю (CO_2) (3,9, 12,0% за об'ємом) і азоту (N_2) (11,5, 25,9% за об'ємом), а також, що важливо, з'являється етан (C_2H_6) (5,4% за об'ємом) (табл. 1, рис. 3). Привертає увагу відсутність пари води, що може свідчити про “сухість” вуглеводневмісних систем, присутніх в аргілітовій товщі, тобто про перевагу метанізації над вуглефікацією. Дуже високою є сумарна вагова концентрація компонентів ($12,440\text{--}61,600 \cdot 10^{-6}$ г/г проби). Для її визначення подрібнену проаналізовану пробу просівали через 0,25 мм сито і результати відносили до просіяної частини. Оскільки вакуумування проб відбувалося повільніше порівняно з іншими зразками, а дегазація у вакуумі продовжувалася і після аналізу, то природний вміст газу, вірогідно, підвищується. Зазначимо, що в межах впливу штучного гідравлічного розриву порода при потужному гідродинамічному ударі може бути подрібнена до ще нижчих величин, тому при розкриванні менших за об'ємом пор (аж до, можливо, нанорозмірних на рівні структури мінералів) вміст летких компонентів зростатиме і кількість газу, яку можна виділити з порід, вірогідно, досягатиме вищих значень.

Низькі значення відносної газонасиченості у вмісних аргілітах (0,08–0,27 Па) підтверджують традиційні уявлення про те, що джерелом летких, насамперед вуглеводневих, сполук “сланцевого” газу є органічна речовина, перетворення якої проходило при невисоких (переважно літостатичних) тисках. Це відповідає даним термодинамічних розрахунків Е. Б. Чекалюка [6] про граничні тиски генерації газів у процесі дегідратації органічної речовини в земній корі.

Водночас загальний баланс “сланцевого” газу в світі [7] переконливо засвідчує необхідність припливу глибинних флюїдів незалежно від джерела [8]. У нашому випадку це фіксується ізотопним складом вуглецю кальциту ($\delta^{13}C = -3,88\text{‰}$ (PDB) після протравлення соляною кислотою $-8,34\text{‰}$ [9]), метановим складом летких речовин (100% за об'ємом), на порядок вищою їх відотною газонасиченістю (1,07 Па) порівняно з вмісними аргілітами наявністю пари води у включеннях у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації (див. табл. 1), що заліковував потужні системи сполучених мігрувальних субвертикальних і горизонтальних тріщин в аргілітових шарах (див. рис. 2). Подібними показниками характеризується і розріз параметричної свердловини Бучач-3 [10] (див. рис. 3).

Таблиця 1. Склад летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор у породах за розрізом свердловини Ліщинська-1 (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу, аналітик Б. Е. Сахно (мас-спектрометр МСХ-3А))

Номер з/п	Номер зразка свердловини	Глибина відбору, м	Мінерал	Компоненти*				Відносна газонасиченість ΔP , Па**	Водонасиченість C_{H_2O} , % за об'ємом***	Сумарна вагова концентрація, $n \cdot 10^{-6}$ г/г проби****
				CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆			
1	39	2750–2755	Аргіліт	—	—	100,0	—	0,08	—	19,200
2	46	2800–2804	Аргіліт	—	—	3,900	—	0,27	—	61,600
						61,600				
3	46	Там само	Кальцит	—	—	100,0	—	1,07	8,5	49,360
4	56	2998–3003	Аргіліт	—	—	49,360	—	0,07	—	15,400
						100,0				
5	61	3402–3406	Аргіліт	3,9	11,5	79,2	5,4	0,16	—	42,232
				0,233	1,333	40,333	0,333			
6	69	3500–3504	Аргіліт	12,0	25,9	62,1	—	0,10	—	12,400
				0,800	2,600	9,000				

*Над рискою — об'ємна частка, %, під рискою — вагові концентрації $n \cdot 10^{-6}$ г/г проби. Пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1–2 подрібнювали шляхом роздавлювання в спеціально сконструйованій ступці, перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до величин порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па; **відносна газонасиченість ΔP , Па — приріст тиску в напускій системі мас-спектрометра (відносно залишкового тиску порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па у ній), який створюється в результаті вивільнення летких компонентів (без урахування пари води, сорбованої на P₂O₅, поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор при подрібненні проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок; ***відносна водонасиченість C_{H_2O} , % за об'ємом — відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P₂O₅, поміщеному в напускну систему, в загальному об'ємі вивільнених летких компонентів; ****для визначення вагової концентрації подрібнену проаналізовану пробу просіювали через 0,25 мм сито і результати відносили до просіяної частини наважки.

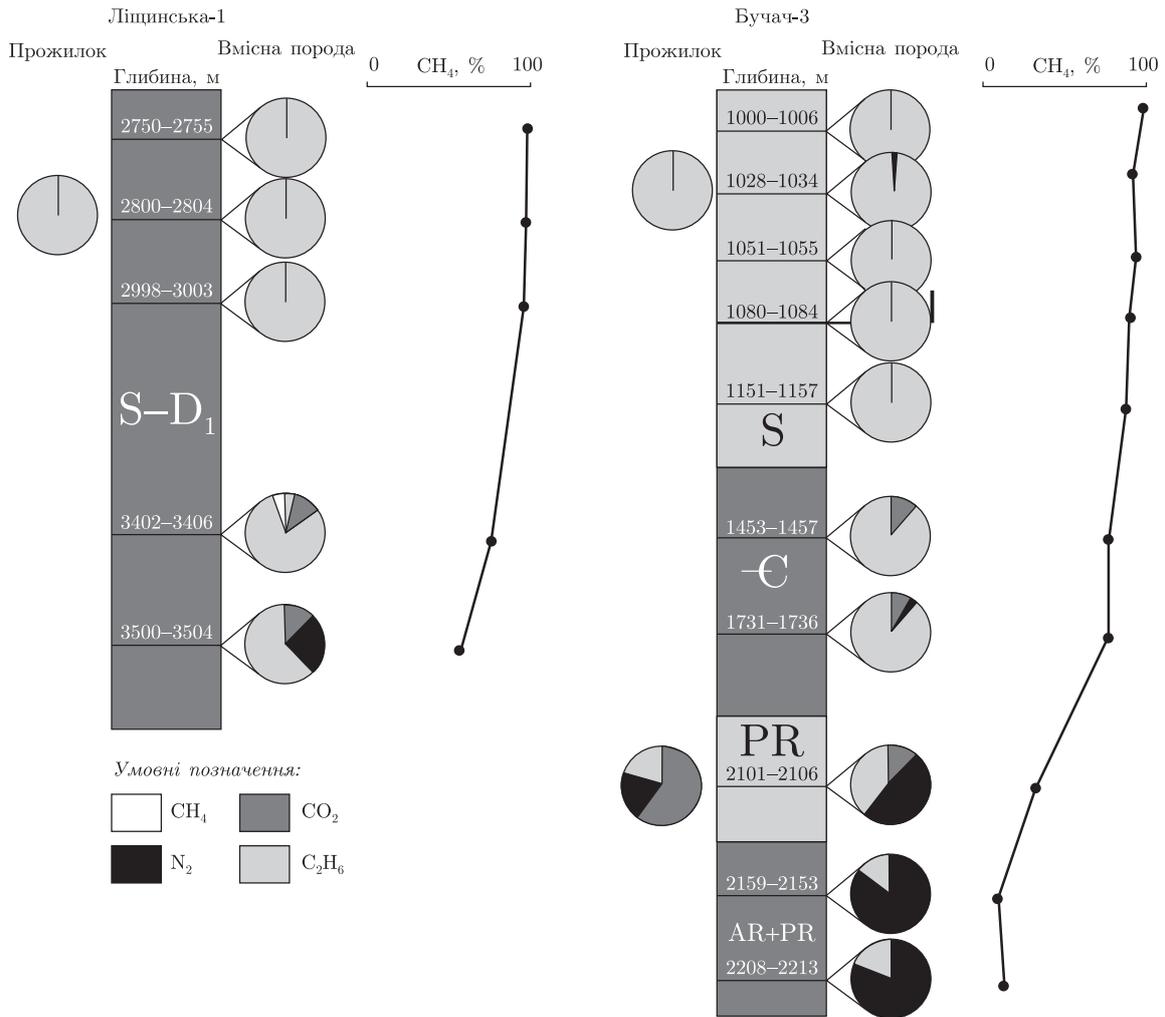


Рис. 3. Зміна складу летких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих пор у породах за розрізами параметричних свердловин Ліщинська-1 і Бучач-3 (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу (див. табл. 1))

На підставі даних про склад летких компонентів (див. табл. 1) і даних про сорбційно-генераційні процеси утворення метану у вугіллі [11, 12] висловимо деякі міркування щодо походження “сланцевого” газу, виходячи з принципової єдності перетворення розсіяних і концентрованих форм органічної речовини, адже вивчені нами граптолітові аргіліти і вугілля відрізняються лише кількісним вмістом органічної речовини: розсіяної у вигляді керогену в аргілітах і концентрованої у вугіллі відповідно.

Зокрема, за даними растрової електронної мікроскопії [11] встановлено, що сорбція і генерація метану у вугіллі проходять одночасно у кілька етапів: 1) вихідна метаногенерація — виділення радикалів CH₃ з матриці вихідного вугілля та її орамлення й утворення молекули CH₄; 2) сорбція метану — утворення рівноважної системи сорбат (змінені вугільна матриця та її орамлення) — сорбент (молекули метану); 3) десорбція — руйнування системи сорбат — сорбент; 4) фільтрація газу, який відокремився, — його перенесення через навколишнє пористе середовище.

За механізмом, запропонованим у статті [12], генерація метану в поровому просторі вугілля проходить при розкладі високомолекулярної органічної речовини внаслідок ланцюгових вільнорадикальних реакцій метильного радикала у поровому просторі літобазису зі збільшенням об'єму та з локальними проявами високого ступеня розрідження, яке створюється шляхом комбінації нано-, мікро- й макроструктур у гетерогенній системі газ — вугілля (сильно подрібнене).

Екстраполюючи дані досліджень процесів сорбції і генерації метану в мікро- й нано-структурах вугілля [11, 12] на перетворення органічної речовини перспективно сланцевогазоносних комплексів і доповнюючи їх отриманими нами даними, можна запропонувати ймовірний механізм газогенерації у поровому просторі порід з подальшим захопленням газу у вільному стані у флюїдні включення в мінералах і закриті пори, каверни і тріщини, а також сорбованого керогеном вже власне як “сланцевий” газ.

На початку перетворення осадових товщ за спокійних геодинамічних умов в захороненій органічній речовині відбуваються повільні структурні перебудови і, як наслідок, хімічні зміни у напрямі карбонізації з утворенням як CH_4 , так і вільних радикалів, насамперед CH_3 , для утворення C_2H_6 й інших вуглеводнів — у процесі діагенезу утворюється біогенний газ верхньої зони газогенерування. Надалі на відповідних стадіях катагенезу при термодеструкції порід за умов підвищених температури і тиску структурні зміни органічної речовини інтенсифікуються, що сприяє посиленню газогенерації й утворенню *термобаричного* газу.

При досягненні ж певної критичної концентрації вільних радикалів настає ланцюгова реакція. Умовою створення критичної концентрації вільних радикалів стає раптове миттєве порушення локальної динамічної рівноваги у пласті. Це призводить до *новоутворень* газу в мікро- і макропорах, аж до, можливо, нанорозмірних на рівні структури мінералів [11, 12]. До таких чинників належать: 1) природно створений чинник — гідродинамічний удар (наприклад, трансформація сейсмічного удару в гідравлічний у розумінні В. П. Лінецького [13]) в зоні проникання глибинного високотемпературного флюїду [6] і відповідного припливу *глибинного* газу [8]; 2) штучно створений чинник — гідродинамічний удар у зоні штучного гідравлічного удару при гідравлічній стимуляції тріщинуватості — *стимульоване* газоутворення.

Зазначимо, що саме за умов впливу глибинних флюїдів надзвичайно посилюються каталітичні властивості глинистих мінералів [14], інтенсифікуючи газогенераційні процеси, які проявлялися й на попередніх етапах формування “сланцевого” газу при інтенсивному діагенетичному утворенні метану, адсорбції органічних сполук поверхнею пороодоутворювальних мінералів, гідрофобізації порового простору порід як на мікро-, так і на макрорівнях [15] тощо, що сприяє перманентному підтокові природного газу [15], в т. ч. глибинного походження незалежно від джерела [6].

На наш погляд, саме такі наведені вище процеси й чинники, що відбуваються при формуванні та перетворенні осадових товщ, сукупно сприятимуть перебігу процесів газогенерації та утворенню “сланцевого” газу.

Отже, на підставі аналізу та обговорення наведених в повідомленні даних можна дійти таких висновків щодо складу та умов формування “сланцевого” газу в перспективногазоносних комплексах Волино-Поділля.

1. Домінування метану (до 100% за об'ємом) і поява на глибших горизонтах етану, а також діоксиду вуглецю і азоту (перші відсотки) у флюїдних включеннях у мінералах та поровому просторі порід свідчить про наявність умов для генерації вуглеводневої складової в процесах перетворення органічної речовини досліджених шарів.

2. Відсутність пари води може свідчити про “сухість” вуглеводневмісних систем, присутніх в аргілітовій товщі, а низькі значення відносної газонасиченості — про те, що перетворення органічної речовини як джерела легких, насамперед вуглеводневих, сполук проходило при невисоких (переважно, літостатичних) тисках.

3. Водночас на порядок вища відносна газонасиченість прожилкового кальциту, яким залікована множина субвертикальних і горизонтальних тріщин в аргілітовій товщі, і поява пари води вказує на можливе надходження цими тріщинними системами (потужними системами сполучених тріщин) мігрувальних флюїдів.

Таким чином, у межах вивчених породних комплексів палеозою Волино-Поділля існували умови для перебігу процесів газогенерації на різних етапах перетворення органічної речовини у “сланцевий” газ. Кількісні показники його вмісту, як показують вперше отримані нами дані, досить високі, що підтверджує потенційну вуглеводневу перспективність вивчених товщ, однак потребують уточнення на основі подальших науково-дослідних робіт геохімічного і мінералофлюїдологічного спрямування. Природно, що дослідженням такого плану повинні передувати ревізійні геологічні роботи у перспективній чорносланцевій формації Волино-Поділля та аналіз і переінтерпретація наявних петрофізичних параметрів порід перспективно сланцевогазоносних товщ регіону.

1. *Лужин А. Е.* Сланцевый газ и перспективы его добычи в Украине. Ст. 1: Современное состояние проблемы сланцевого газа (в свете опыта освоения его ресурсов в США) // Геол. журн. – 2010. – № 3. – С. 17–32. – Ст. 2: Черносланцевые комплексы Украины и перспективы их газонасичености в Волино-Подоллии и Северо-Западном Причерноморье // Там же. – № 4. – С. 7–23.
2. *Куровець І. М., Дригант Д. М., Чепіль П. М., Чепусенко П. С., Шира А. І.* Геолого-петрофізична характеристика басейнових дрібнозернистих порід силуру південно-західної країни Східноєвропейської платформи // Зб. наук. праць Ін-ту геол. наук НАН України. – 2010. – Вип. 3. – С. 287–293.
3. *Локтев А. В., Павлюк М. І., Локтев А. А.* Перспективи відкриття покладів “сланцевого” газу в межах Волино-Подільської країни Східноєвропейської платформи // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 2011. – № 3./4. – С. 5–23.
4. *Poprawa P.* Potencjal występowania ziół gazu ziemnego w iupkach dolnego paleozoiku w basenie baltickim i lubelsko-podlaskim // Przegl. Geol. – 2009. – 58, No 3. – P. 226–249.
5. *Kurovets I., Drygant D., Naumko I., Kurovets S., Koltun Yu.* Geological and physical-chemical characteristics of Lower Paleozoic deposits of Volhyno-Podillya, Western Ukraine // Geological and hydrogeological studies of the Polish-Ukrainian borderland: Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego. – Warszawa: Państwowy Inst. Geologiczny-Państwowy Inst. Badawczy, 2012. – No 449. – P. 119–130.
6. *Чекалюк Э. Б.* Предельные давления генерации угольных газов в процессе метаморфизма углей // Геология и геохимия горючих ископаемых. – Киев: Наук. думка, 1990. – Вып. 74. – С. 1–4.
7. *Дмитриевский А. Н., Баланюк И. Е., Высоцкий В. И., Каракин А. В.* Полигенная модель формирования битуминозных поясов планеты // Дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений (к 100-летию со дня рождения академика П. Н. Кропоткина). – Москва: ГЕОС, 2011. – С. 370–389.
8. *Наумко І. М.* Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів) // Автореф. дис. ... д-ра геол. наук: 04.00.02 / ІГГГК НАН України. – Львів, 2006. – 52 с.
9. *Загнітко В., Гулій В., Михайлов В., Наумко І., Кульчицька Г., Куровець І., Сажно Б.* Геохімічні умови формування “сланцевого” газу України // Геологія і геохімія горючих копалин: Проблеми геології і геохімії горючих копалин: Тези доп. Міжнар. наук. конф., присвяченої 60-річчю Ін-ту геології і геохімії горюч. копалин НАН України (Львів, 28–30 верес. 2011). – 2011. – № 1./2 (154./155). – С. 58.
10. *Наумко І. М., Куровець І. М., Сажно Б. Е., Чепусенко П. С.* Комплексування мінералофлюїдологічних і петрофізичних методів: нетрадиційний підхід до вивчення порід-колекторів вуглеводнів (на прикладі Львівського палеозойського прогину) // Доп. НАН України. – 2009. – № 1. – С. 106–113.
11. *Кирюков В. В., Новикова В. Н., Куц О. А., Новгородцева Л. А.* Надмолекулярно-поровая структура и сорбционная способность углей в комплексе геологических и термодинамических факторов прогноза и оценки метаноносности угольных пластов юго-западного Донбасса // Наук. праці УкрНДМІ. – Донецьк: УкрНДМІ, 2009. – № 5 (ч. II) – С. 274–281.

12. Храмов В., Любчак О. Механизм генерации метана в поровом пространстве угля // Геология и геохимия горюч. копалин. – 2009. – № 3./4 (148./149). – С. 44–54.
13. Линецкий В. Ф. О критериях флюидопроницаемости глубинных разломов // Геология и геохимия горючих ископаемых. – Киев: Наук. думка, 1974. – Вып. 39. – С. 3–9.
14. Косачев И. П., Изотов В. Г., Ситдикова Л. М., Косачева Э. М. Глубинные геофлюиды как потенциальный источник месторождений углеводородного сырья // Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь: Материалы Всерос. конф. с междунар. участием, посвященной 100-летию со дня рождения академика П. Н. Кропоткина (Москва, 18–22 окт. 2010 г.). – Москва: ГЕОС, 2010. – С. 378–381.
15. Лукин А. Е. О природе и перспективах газоносности низкопроницаемых пород осадочной оболочки Земли // Доп. НАН України. – 2011. – № 3. – С. 114–123.

*Институт геології і геохімії горючих
копалин НАН України, Львів
Івано-Франківський національний технічний
університет нафти і газу МОН України*

Надійшло до редакції 22.04.2013

**И. М. Наумко, И. М. Куровец, С. С. Куровец, Б. Э. Сахно,
П. С. Чепусенко**

**Летучие компоненты флюидных включений в минералах
и закрытых пор пород перспективно сланцевогазоносных
комплексов палеозоя Вольно-Подольи**

Установлено преобладание метана (до 100% по объему) и наличие этана, диоксида углерода и азота в летучих компонентах флюидных включений и закрытых пор аргиллитов, перспективных на “сланцевый” газ отложенный палеозоя Вольно-Подольи (согласно впервые полученным данным масс-спектрометрического химического анализа). Низкие значения относительной газонасыщенности в аргиллитах могут свидетельствовать о преобразовании органического вещества как источника летучих соединений при невысоких (преимущественно литостатических) давлениях, в то же время на порядок выше ее величины в прожилковом кальците указывают на приток глубинных мигрирующих палеофлюидов. Предложен вероятный механизм газогенерации в поровом пространстве пород перспективно сланцевогазоносных комплексов.

**I. M. Naumko, I. M. Kurovets', S. S. Kurovets', B. E. Sakhno,
P. S. Chepusenko**

**Volatile components of fluid inclusions in minerals and closed pores of
rocks in Paleozoic complexes promising for shale gas of the
Volyn-Podillya**

The methane predominance has been distinguished (up to 100 vol.%), as well as the presence of ethane, carbon dioxide, and nitrogen in volatile components of fluid inclusions and closed pores of argillites in Paleozoic complexes promising for “shale” gas of the Volyn-Podillya (based on data of mass-spectrum chemical analysis obtained for the first time). Low values of relative gas saturation in argillites can testify to the transformation of organic matter as a source of volatile components at low (mainly lithostatic) pressure. At that time, the values of relative gas saturation, being by one order higher, in the veinlet calcite indicate the influx of deep-seated migrating paleofluids. We have proposed a possible mechanism of gas generation in a porous space of rocks of complexes promising for “shale” gas.



УДК 541.49:546.791.6+546.73

А. П. Краснопорова, Г. Д. Юхно, Д. С. Тернова,
С. І. Мірошніченко, В. Ю. Коровін, Ю. Ф. Коровін,
член-кореспондент НАН України В. І. Кальченко

Екстракція урану (VI) поруватим кополімером стирен-дивінілбензен, імпрегнованим каліксарен-тетрафосфіноксидом

Імпрегнуванням поруватого кополімеру стирен-дивінілбензен розчином 5,11,17,23-тетракіс-(дипропілфосфіноілметил)-25,26,27,28-тетрапропоксикалікс[4]арену в нелеткому полярному водонерозчинному метанітротрифлуорометилбензені отримано твердий екстрагент ТВЕКС-каліксарен. Вивчено сорбційно-селективні властивості ТВЕКС-ТБФ і ТВЕКС-каліксарену щодо урану (VI) залежно від кислотності розчину. Показано, що екстракційна здатність ТВЕКС-каліксарену відносно урану (VI) значно перевищує екстракційну здатність ТВЕКС-ТБФ.

Аналітичне визначення урану (VI) та його вилучення з водних розчинів різноманітного походження (радіохімічні виробництва, атомні електростанції, чорнобильська зона) є важливою технічною та екологічною проблемою. Для її розв'язання використовують екстракційні та сорбційні методи. В останній час зріс інтерес до розробки та використання твердих екстрагентів — ТВЕКСів [1].

ТВЕКСи — це поруваті матеріали, що імпрегновані певним рідким екстрагентом, здатним зв'язувати катіони металів, в тому числі радіонуклідів, при контакті з їх водними розчинами. Перевагою ТВЕКСів є висока ємність, яка характерна для екстрагентів, та простота оформлення технологічного процесу вилучення солей металів, яка характерна для сорбентів. Серед найбільш поширених ТВЕКСів для зв'язування радіонуклідів, зокрема урану, є поруватий кополімер стирену та дивінілбензену, імпрегнований поширеним промисловим екстрагентом трибутилфосфатом (ТБФ) [1]. Недоліком ТВЕКС-ТБФ є недостатньо високі комплексоутворююча здатність і селективність до урану та інших актинідів. Тому створення високоселективних комплексоутворювачів актинідів та розробка технологій їх застосування розглядаються як найбільш раціональний підхід до розв'язання цієї проблеми [2, 3].

© А. П. Краснопорова, Г. Д. Юхно, Д. С. Тернова, С. І. Мірошніченко, В. Ю. Коровін, Ю. Ф. Коровін, В. І. Кальченко, 2013

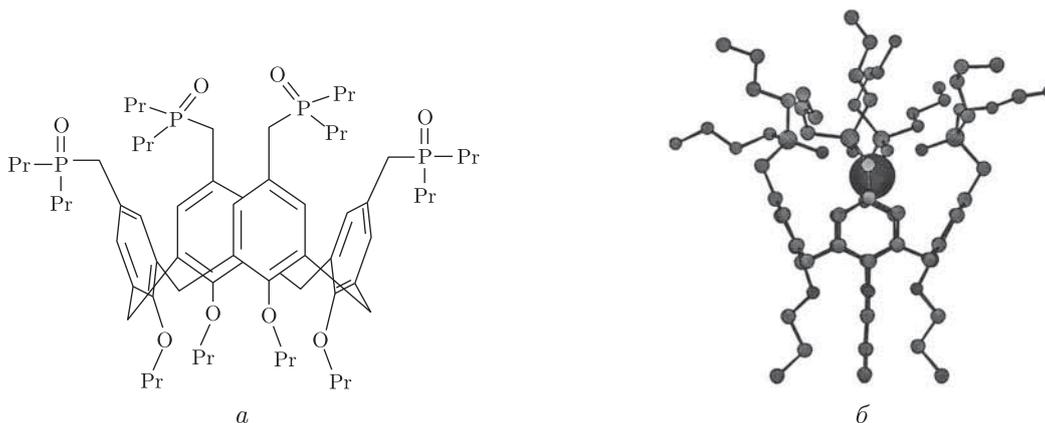


Рис. 1. Каліксарен-тетрафосфіноксид (а), комплекс каліксарен-тетрафосфіноксиду з катіоном металу (б)

До таких комплексоутворювачів належать каліксарени [4] — легко доступні макроциклічні продукти конденсації паразаміщених фенолів з формальдегідом, які функціоналізовані фосфіноксидними катіоноакцепторними групами (рис. 1). У каліксаренах фосфіноксидні групи утворюють порожнини за розмірами та топологією, комплементарними катіонам актинідів (див. б на рис. 1), що забезпечує їх селективне (кооперативне) зв'язування на фоні інших елементів [5]. Такі каліксарени є ефективними комплексоутворювачами в процесах рідинної екстракції актинідів з азотнокислих розчинів [6, 7] та урану і трансуранових елементів при очистці рідких радіоактивних відходів [8, 9].

Метою даного повідомлення було зіставлення екстракційної здатності ТВЕКС, імпрегнованого трибутилфосфатом (ТВЕКС–ТБФ) та 5,11,17,23-тетракіс-(дипропілфосфіноілметил)-25,26,27,28-тетрапропоксикалікс[4]ареном (ТВЕКС–каліксарен), щодо урану (VI).

Об'єктами дослідження були ТВЕКС–ТБФ, ТВЕКС–каліксарен та уран (VI) у вигляді модельних розчинів уранілітрату $UO_2(NO_3)_2$. ТВЕКС–ТБФ отримували за описаною раніше [10] ініційованою пероксидом бензоїлу суспензійною кополімеризацією стирену з дивінілбенzenом у присутності ТБФ як пороутворювача. Синтезований ТВЕКС містив п'ятдесят вагових відсотків ТБФ. Для подальших досліджень використовували його фракцію розміром 0,63–1,25 мм. Поруваті характеристики ТВЕКС–ТБФ: питому поверхню (S) та питомий об'єм пор (V) визначали за допомогою ртутного порозиметра “Carlo Erba” серії 2000 з використанням дилатометра з діаметром капіляра 3 мм. Отримано поруватий кополімер стирену та дивінілбензену (рис. 2) — тверді білі гранули з діаметром +0,63...1,25 мм, механічна міцність яких становить 99%. Кополімер має питомий об'єм пор $V = 1,33 \text{ см}^3/\text{г}$; питому площу поверхні пор $S = 164,9 \text{ м}^2/\text{г}$; середній радіус пор $r = 16,1 \text{ нм}$. ТВЕКС–ТБФ містить 50% (ваг.) комплексоутворювача ТБФ, який одночасно слугує розчинником його комплексу з уранілітратом.

ТВЕКС–каліксарен синтезували імпрегуванням описаного вище поруватого кополімеру каліксарен-тетрафосфіноксидом. Для цього поруватий кополімер (5,0 г) поміщали в скляну круглодонну колбу об'ємом 50 см^3 і додавали розчин каліксарен-тетрафосфіноксиду (1,0 г) у суміші метанітротрифлуорометилбензену (4,0 г) та ацетону ($15,0 \text{ см}^3$). Суспензію перемішували при кімнатній температурі 30 хв, потім витримували 3 год у вакуумі 12 мм рт. ст. при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до повного видалення ацетону. Отримували твердий екстрагент як білі гранули (10,0 г).

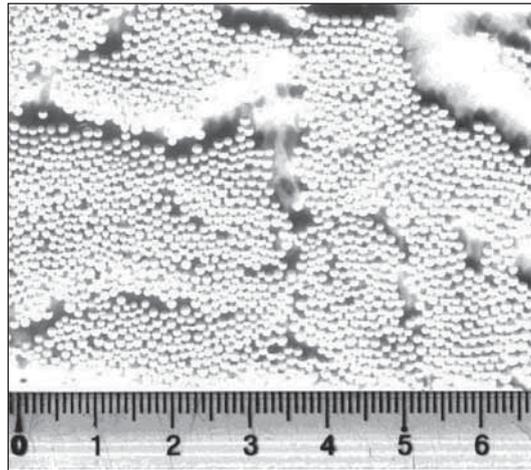


Рис. 2. Фотографія поруватого кополімеру стирену з дивінілбенzenом

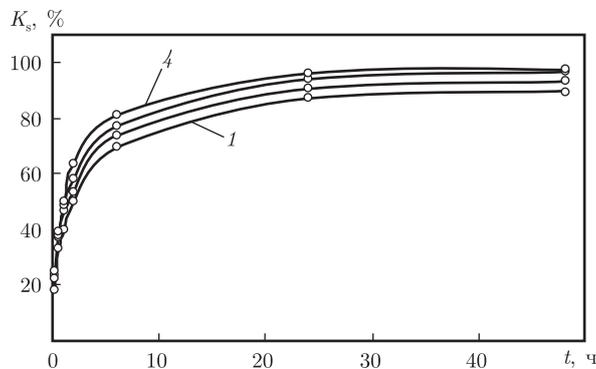


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції урану (VI) у системі ТВЕКС–каліксарен — розчин залежно від концентрації азотної кислоти: 1 — 0 моль/л HNO_3 ; 4 — 1 моль/л HNO_3

Синтезований ТВЕКС–каліксарен містить 10% (ваг.) каліксаренового комплексоутворювача та 40% (ваг.) розчинника метанітротрифлуорометилбензену.

Результати та їх обговорення. Екстракційну здатність ТВЕКС–ТБФ та ТВЕКС–каліксарен до урану (VI) вивчали в статичних умовах методом обмеженого об'єму при температурі 25 °C та при різній кислотності розчинів. В експериментах використовували водний розчин $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з вихідною концентрацією урану 46,88 мг/дм³. Кислотність розчинів регулювали додаванням HNO_3 .

Для дослідження екстракції до наважки ТВЕКСів масою 0,1 г додавали 10 мл водного розчину уранітнітрату (співвідношення рідкої та твердої фаз дорівнює 100) і перемішували за допомогою магнітної мішалки до встановлення термодинамічної рівноваги. Час, необхідний для встановлення термодинамічної рівноваги в системі ТВЕКС–розчин, визначався з кінетики екстракції. Кінетичні криві при різних концентраціях азотної кислоти були отримані методом послідовного відбору проб та визначення залишкової концентрації урану в розчині.

Аналіз кінетичних кривих обміну урану (VI) у системі ТВЕКС–каліксарен — розчин (рис. 3) показав, що сорбційна рівновага між рідкою та твердою фазами досягається практично вже через 6 год.

Початкову та рівноважну концентрації урану (VI) визначали люмінесцентним методом [11], який знайшов широке застосування для аналізу, природних вод і технологічних об'єктів з малим вмістом урану. Вимірювання проводили за допомогою спектрофлуориметра "Hitachi F-4010" (Японія). Слід зазначити, що в більшості випадків люмінесцентні методи мають дуже високу вибірковість і на сьогодні є одними з найбільш чутливих методів визначення урану (VI). Відносні похибки вимірювань при довірчій вірогідності 0,95 не перевищували 1%. Для визначення концентрації урану (VI) люмінесцентним методом будували калібрувальний графік. Для цього готували серію розчинів нітрату уранілу з концентраціями, мг/дм³: 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1 у 5%-й фосфорній кислоті, записували спектри люмінесценції іонів уранілу при їх збудженні ультрафіолетовим випромінюванням ксенонової лампи при довжині хвилі збудження 254 нм. Визначали інтенсивність піка люмінесценції з максимальною довжиною хвилі 563 нм. За отриманими результатами будували калібрувальний графік у координатах концентрація урану — інтенсивність люмінесценції. Потім аликвоту розчину, яка містить уран (VI) після екстракції ТВЕКСом, поміщали в конічну колбу, послідовно додавали 15 см³ 5%-ї фосфорної кислоти та 3 см³ пероксиду водню. Пробу ретельно перемішували і помірно нагрівали до припинення розкладання пероксиду водню (припинення бурхливого скипання проби) і кип'ятили після цього ще 5–6 хв. Отриманий розчин переносили в мірну колбу і доводили об'єм 5%-ю фосфорною кислотою до 100 см³. Записували спектр люмінесценції розчину підготовленої проби при довжині хвилі збудження 254 нм. Визначали інтенсивність піка люмінесценції з довжиною хвилі 563 нм. Вимірювання повторювали 3 рази. Далі за даними калібрувального графіка знаходили концентрацію урану.

Екстракційна здатність ТВЕКСів характеризувалася коефіцієнтами розподілу (K_d , мл/г) та екстракції (K_s , %) урану (VI), які розраховували за такими формулами:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{C_p \cdot m}, \quad (1)$$

$$K_s = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де C_0 і C_p — початкова і рівноважна концентрації урану; V — загальний об'єм розчину, мл; m — маса ТВЕКС, г.

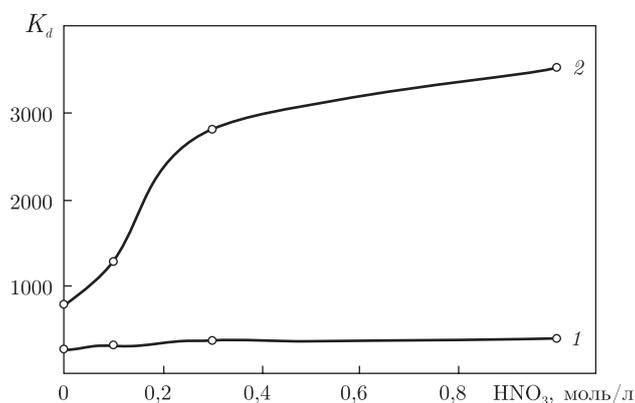
Коефіцієнти розподілу K_d та коефіцієнти екстракції K_s урану (VI) залежно від співвідношення фаз та кислотності демонструє табл. 1.

Порівняльний аналіз коефіцієнтів розподілу та екстракції (див. табл. 1) свідчить, що екстракційна здатність ТВЕКС–каліксарену щодо урану (VI) при всіх співвідношеннях $P:T$ та кислотності його водних розчинів перевищує екстракційну здатність ТВЕКС–ТБФ. Ці дані узгоджуються з відомими уявленнями [12, 13] про підвищення екстракційної здатності рідких екстрагентів при переході від фосфатів до фосфіноксидів. У такій самій послідовності в інтервалі дослідженої кислотності водних розчинів збільшується вплив кислотності. Зі зростанням кислотності розчину екстракція урану зростає як для ТВЕКС–ТБФ, так і для ТВЕКС–каліксарену (рис. 4). Але для ТВЕКС–каліксарену коефіцієнт розподілу урану (VI) зростає з підвищенням кислотності розчину значно більше, ніж для ТВЕКС–ТБФ. Це може бути пов'язане зі зміною складу комплексів урану (VI) з ТБФ та каліксареном з підвищенням кислотності водного розчину.

Таким чином, твердий екстрагент, отриманий імпрегуванням поруватого кополімера стирен-дивінілбензен розчином 5,11,17,23-тетракіс-(дипропілфосфіноілметил)-25,26,27,28-

Таблиця 1

ТВЕКС	Маса ТВЕКСу, г	Об'єм розчину, см ³	$P : T$	Концентрація HNO_3 , моль/л	K_d	K_s , %
ТВЕКС–ТБФ	0,1	10	100	0	268	73
Те саме	0,1	5	50	0	136	73
”	0,1	10	100	0,1	330	77
”	0,1	10	100	0,3	371	79
”	0,1	10	100	1,0	399	80
ТВЕКС–каліксарен	0,1	10	100	0	790	89
Те саме	0,1	5	50	0	389	89
”	0,1	10	100	0,1	1279	93
”	0,1	10	100	0,3	2804	97
”	0,1	10	100	1,0	3502	97

Рис. 4. Залежність K_d при екстракції урану (VI) у системах ТВЕКС–ТБФ (1) та ТВЕКС–каліксарен (2) від концентрації азотної кислоти

тетрапропоксиалікс[4]арену в нелеткому полярному водонерозчинному метанітротрифлуорометилбензені, ефективно вилучає уран (VI) з водних розчинів. За ефективністю екстракції синтезований матеріал перевершує аналогічний твердий екстрагент на основі ТБФ і може знайти застосування для аналітичного визначення урану (VI) та його вилучення з водних розчинів різноманітного походження.

1. А.с. (СССР). Способ получения сорбента / А. Н. Болотов, Ю. И. Кузовов, Л. К. Кодубенко, Ю. Ф. Коровин, Ю. В. Трофимов. – Опубл. 05.07.75; Бюл. № 25.
2. Davies C. (ed.). Radioactive Waste Management Strategies and Issue. – Luxembourg: Eur. Com., 2000.
3. Hugon M. (ed.). Overview of the EU Research Projects on Partitioning and Transmutation of Long-lived Radionuclides. – Brussels: Euroatom, 2000.
4. Gutsche C. D. Calixarenes: an introduction. – Cambridge: Royal Soc. Chem., 2008. – 276 p.
5. Lumetta G. J., Rogers R. D., Gopalan A. S. (eds.). Calixarenes for separations. – Washington: Am. Chem. Soc., 2000. – 336 p.
6. Klimchuk O., Atamas L., Miroshnichenko S. et al. New wide rim phosphomethylated calix[4]arenes in extraction of americium and europium // J. Incl. Phenom. and Macrocyclic Chem. – 2004. – **49**. – P. 47–56.
7. Arnaud-Neu F., Karavan M., Hubscher-Bruder V. et al. Novel phosphorylated calixarenes for the recognition of f-elements // Ibid. – 2010. – **66**. – P. 113–123.
8. Пат. UA № 28405. – G21F 9/00 / Л. Руденко, О. Джужа, В. Хан, С. Мірошніченко, В. Кальченко. Способ очищення рідких радіоактивних відходів від трансуранових елементів і урану. – Опубл. 10.12.2007.

9. Руденко Л. И., Джужа О. В., Хан В. Е. и др. Ультрафильтрационная очистка жидких радиоактивных отходов от трансурановых элементов и урана с использованием мицеллярного каликс[4]арен-тетрафосфиноксида // Доп. НАН України. – 2009. – № 6. – С. 164–167.
10. Кузовов Ю. И., Коровин Ю. Ф., Кодубенко Л. К. и др. Синтез нового типа сорбента на основе стирол-дивинилбензольного сополимера и трибутилфосфата // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та. – 1977. – Вып. 91. – С. 43–47.
11. Амелина Г. Н., Водянкин А. Ю. Люминесцентные методы анализа актиноидных элементов: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу “Физико-химические методы анализа для магистрантов”, обучающихся по направлению 010700 “Физика”, программы “Ядерно-технический контроль и регулирование”. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 59 с.
12. Розен А. М., Николотова З. И., Вашман А. А. Химия процессов экстракции. – Москва: Наука, 1972. – С. 41–61.
13. Коровин В. Ю., Коровин Ю. Ф., Шестаков Ю. Г., Погорелов Ю. М. Сорбционные материалы для извлечения скандия из кислых сред // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 2. – С. 156–159.

*Институт хімії Харківського національного
університету ім. В. Н. Каразіна*

*Институт органічної хімії НАН України, Київ
Дніпродзержинський державний технічний
університет*

Институт геотехнічної механіки

ім. М. С. Полякова НАН України, Дніпропетровськ

Надійшло до редакції 25.04.2013

**А. П. Красноперова, Г. Д. Юхно, Д. С. Терновая, С. И. Мирошниченко,
В. Ю. Коровин, Ю. Ф. Коровин,
член-корреспондент НАН Украины В. И. Кальченко**

**Экстракция урана (VI) пористым сополимером
стирол-дивинилбензен, импрегнированным
каликсарен-тетрафосфиноксидом**

Импрегнированием пористого сополимера стирол-дивинилбензола раствором 5,11,17,23-тетракис-(дипропилфосфинометил)-25,26,27,28-тетрапропоксикаликс[4]арена в нелетучем полярном водонерастворимом метанитротрифторметилбензоле получен твердый экстрагент ТВЭКС-каликсарен. Изучены сорбционно-селективные свойства ТВЭКС-ТБФ и ТВЭКС-каликсарена относительно урана (VI) в зависимости от кислотности раствора. Показано, что экстракционная способность ТВЭКС-каликсарена относительно урана (VI) значительно превышает экстракционную способность ТВЭКС-ТБФ.

**A. P. Krasnopyorova, G. D. Yukhno, D. S. Ternova, S. I. Miroshnichenko,
V. Yu. Korovin, Yu. F. Korovin,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. I. Kalchenko**

**Uranium (VI) extraction by porous styrene-divinylbenzene co-polymer
impregnated with calixarene tetrphosphineoxide**

Solid extractant TVEX-calixarene was prepared by an impregnation of the porous co-polymer styrene-divinylbenzene with a solution of 5,11,17,23-tetrakis-(dipropylphosphinoylmethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]arene in not volatile, polar, water insoluble metanitrotrifluoromethylbenzene. Sorption-selective properties of TBP-TVEX and TVEX-calixarene against uranium (VI) depending on the acidity of a solution are studied. It is shown that the extraction ability of TVEX-calixarene for uranium (VI) is much higher than that of TVEX-TBP.

Д. С. Мілохов, О. В. Хиля, О. В. Туров, Т. Д. Кіндер,
Ю. М. Воловенко

Дослідження реакцій

2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з С-нуклеофілами

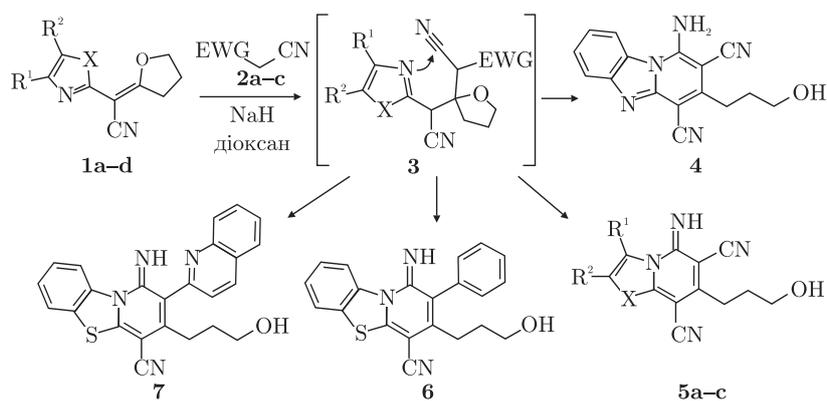
(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. П. Хилюю)

Вивчено реакції 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з метиленактивними сполуками як С-нуклеофілами та запропоновано механізм їх перебігу. Розроблено новий препаративний метод отримання поліфункціональних похідних конденсованих ціанопіридинів на основі рециклізації продуктів приєднання за Міхаелем заміщених ацетонітрилів до 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів. Структуру синтезованих сполук досліджено на основі даних ЯМР спектроскопії.

Використання 1,3-дикарбонільних сполук знаходить широке застосування в практиці органічного синтезу. Особливо цікавими є сполуки, що містять приховану карбонільну групу в складі насиченого гетероциклічного фрагмента. Взаємодія останніх з нуклеофільними агентами дозволяє синтезувати ω -функціоналізовані алкілзаміщені гетероцикли [1–4].

До перспективних синтонів 1,3-дикарбонільних сполук належать 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрили **1** [5, 6]. Наявність акрилонітрильного фрагмента в структурі фураніліденів **1** дає змогу цілеспрямовано їх модифікувати нуклеофільними агентами [7, 8].

Авторами цього повідомлення досліджено взаємодію фураніліденів **1** з метиленактивними сполуками як С-нуклеофілами. Реакція заміщених ацетонітрилів **2** з фураніліденами **1** проходить через утворення проміжного адукту Міхаеля **3**. Подальша внутрішньомолекулярна взаємодія атома нітрогену гетероциклічного замісника та нітрильної групи супроводжується розкриттям фуранового циклу з утворенням конденсованих 1-аміно- й 1-іміно-4-ціанопіридинів **4–7**:



1a, **5a**: X = S, R¹ = Me, R² = H;

1b, **5b**: X = S, R¹ + R² = –CH=CH–CH=CH–; **2a**: EWG = CN;

1c, **5c**: X = NMe, R¹ + R² = –CH=CH–CH=CH–; **2b**: EWG = Ph;

1d, **4**: X = NH, R¹ + R² = –CH=CH–CH=CH–; **2c**: EWG = Het;

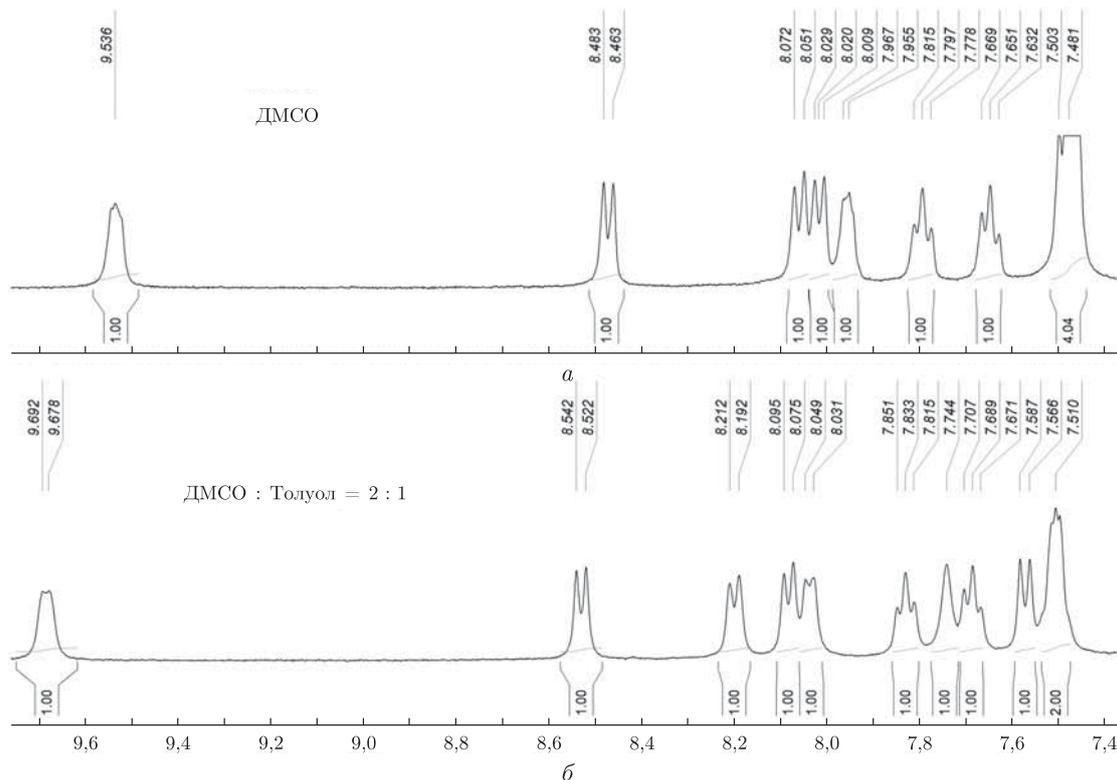


Рис. 1. Вигляд області поглинання ароматичних протонів у спектрі ^1H ЯМР сполуки **7** у розчині ДМСО- d_6 (а) та в суміші розчинників ДМСО- d_6 — дейтеротолуен- d_8 (б)

Будову конденсованих піридинів **4–7** було встановлено за даними спектрів ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР та ІЧ. Деталі будови сполуки **7** додатково з'ясовано за допомогою експериментів двовимірної спектроскопії ^1H ЯМР (COSY-90) та селективного гомоядерного ефекту Оверхаузера (ЯЕО).

Спектр ^1H ЯМР сполуки **7** містить дві однакові чотириспінові системи AMRX, тому віднесення сигналів у спектрі є дещо ускладненим. Крім того, низка інформативних сигналів у розчині ДМСО- d_6 дають складні нерозділені мультиплети. Нами знайдено, що в суміші розчинників ДМСО- d_6 — дейтеротолуен- d_8 у співвідношенні 2 : 1 збіг сигналів виявився мінімальним (рис. 1).

Один із сигналів ароматичних протонів поглинає в більш слабкому полі (9,67 м. ч.), ніж інші сигнали. Логічно припустити, що даний сигнал відповідає протону 9-Н, який потрапляє в область дезекранування неподіленої електронної пари іміногрупи. Грунтуючись на цьому припущенні, при аналізі координат кроспиків у спектрі COSY-90 (рис. 2) було встановлено положення всіх інших сигналів протонів (рис. 3). Експеримент з селективного ЯЕО підтвердив вірність віднесення вказаних сигналів. Величини ЯЕО для розчину сполуки **7** у суміші ДМСО- d_6 — дейтеротолуен- d_8 показано стрілками на рис. 3.

Наявність ЯЕО між сигналом 3- H_{Het} протона (7,58 м. ч.) хінолінового замісника та сигналом метиленових протонів (2,43 м. ч.) свідчить про просторову наближеність даних фрагментів. Водночас існування ЯЕО між сигналом 3- H_{Het} протона хіноліну та сигналом протона NH-групи (7,74 м. ч.) піридобензтіазолу вказує на некомпланарність зазначених вище гетероциклічних систем у сполуці **7**.

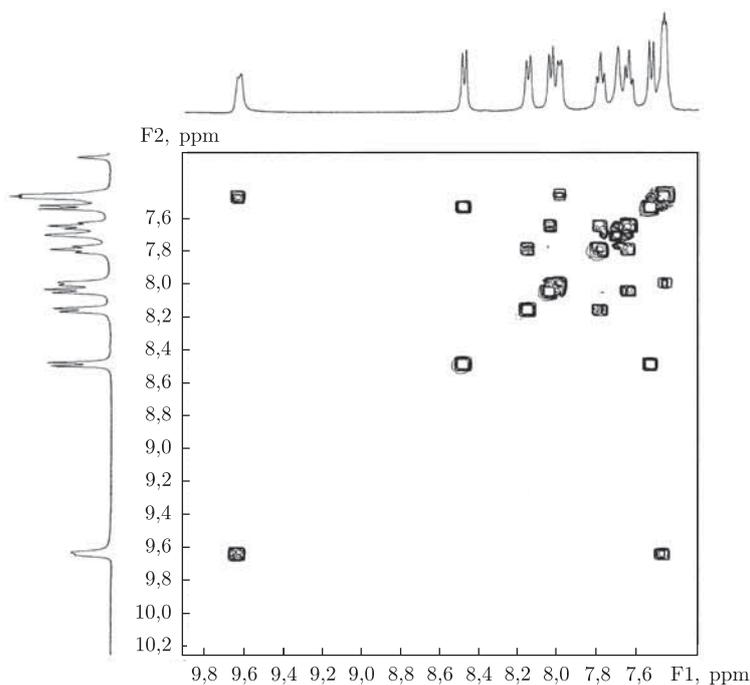


Рис. 2. Область поглинання ароматичних протонів у спектрі COSY-90 сполуки **7**

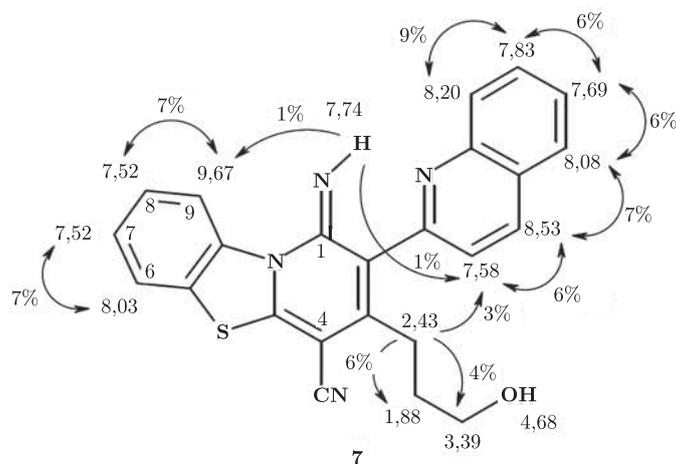


Рис. 3. Будова сполуки **7** за даними спектроскопії ЯМР та виявлені ЯЕО-відгуки

Величина ЯЕО між сусідніми ароматичними протонами, що перебувають на відстані близько 0,2 нм, становить 6–7% (див. рис. 3). На відміну від цього, величина ЯЕО між сигналами протона 1-NH (7,74 м. ч.) та ароматичним протоном 9-Н (9,67 м. ч.) є значно меншою і близькою до 1%. Цей факт означає, що відстань між протонами 1-NH й 9-Н значно більша за 0,2 нм. У першому наближенні величина ЯЕО є обернено пропорційною до шостого ступеня відстані між протонами. Отже, виходячи з експериментальних показників ЯЕО, відстань між протонами 1-NH й 9-Н дорівнює 0,3–0,4 нм, що вказує на *E*-орієнтацію іміногрупи.

У спектрах ^1H ЯМР синтезованих сполук характерним є наявність слабопольного сигналу протона 9-Н гетероциклу: 9,4–9,6 м. ч. (піридобензтіазоли **5b**, **6**, **7**) і 8,9 м. ч. (піридо-*N*-метилбензимидазол **5c**). Водночас положення сигналу NH-протона іміногрупи залежить як від природи гетероциклу, так і від замісника в другому положенні, тому його сигнал у спектрі має більший діапазон хімічних зсувів — від 7,0 до 8,1 м. ч.

Таким чином, реакція 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів із сполуками, що містять активну метиленову групу, є новим зручним методом отримання поліфункціональних похідних конденсованих ціанопіридинів. З огляду на потенційну біологічну активність піридобензимидазолів [9], синтезовані сполуки є перспективними об'єктами для біоскринінгу.

Експериментальна частина. Температури плавлення виміряно на малогабаритному нагрівальному столі типу Боеціус зі спостережним пристроєм РНМК 05 фірми “VEB Analytik”. Спектри ^1H ЯМР й ^{13}C ЯМР, експерименти COSY-90 та селективного ЯЕО виміряно на спектрометрі “Varian Mercury-400” при частоті 400 МГц для ^1H й 100 МГц для ^{13}C . Розчинники DMSO-d_6 , DMSO-d_6 — дейтеротолуен- d_8 , внутрішній стандарт ТМС. В експерименті COSY-90 релаксаційний проміжок становив 1 с, кількість інкрементів 128. ІЧ-спектри записано на приладі “FTIR Spectrometer Perkin Elmer BX II” в таблетках KBr. Елементний аналіз виконано на аналізаторі “CHNOS elementar vario MICRO Cube”. Контроль за перебігом реакцій та чистотою синтезованих сполук здійснено за допомогою ТШХ на пластинках Silufol UV-254 у системі хлороформ — метанол (9 : 1).

Загальна методика синтезу конденсованих ціанопіридинів 4–7. До суспензії 2,0 ммоль фуранілідену **1** та 2,5 ммоль ацетонітрилу **2** у 10 мл абсолютного діоксану додавали при перемішуванні 2,5 ммоль гідриду натрію. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі впродовж 1–2 год, потім виливали в 100 мл води та нейтралізували 1 *N* HCl до рН 7,0–7,5. Утворений осад відфільтровували, сушили та перекристалізували з відповідного розчинника.

1-Аміно-3-(3-гідроксипропіл)піридо[1,2-а]бензимидазол-2,4-дикарбонітрил (4). ІЧ-спектр (KBr): ν , cm^{-1} : 3394, 3329, 3213, 2211, 1644, 1618, 1585, 1561, 1055, 761. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6): δ , м. ч.: 1,86 (м, 2H, 2- CH_2), 2,94 (т, $J = 7,9$ Hz, 2H, 1- CH_2), 3,56 (м, 2H, 3- CH_2), 4,50 (т, $J = 4,6$ Hz, 1H, OH), 7,33 (т, $J = 7,9$ Hz, 1H, 8-H), 7,51 (т, $J = 7,9$ Hz, 1H, 7-H), 7,75 (д, $J = 7,9$ Hz, 1H, 6-H), 8,48 (уш. с, 2H, NH_2), 8,53 (д, $J = 7,9$ Hz, 1H, 9-H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6): δ , м. ч.: 31,54, 33,34, 61,15, 77,29, 86,70, 115,24, 115,39, 115,86, 119,34, 122,17, 126,74, 128,80, 145,22, 147,70, 152,55, 155,70.

Вихід 0,53 г (91%). Безбарвні кристали (діоксан). Т.пл. 293–294 °С. Обчислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$: С 65,97; Н 4,50; N 24,04. Знайдено: С 65,68; Н 4,38; N 24,27.

7-(3-Гідроксипропіл)-5-іміно-3-метил-5H-[1,3]тіазоло[3,2-а]піридин-6,8-дикарбонітрил (5a). ІЧ-спектр (KBr): ν , cm^{-1} : 3421, 3272, 2929, 2199, 1613, 1489, 1072. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6): δ , м. ч.: 1,76 (м, 2H, 2- CH_2), 2,67 (т, $J = 7,6$ Hz, 2H, 1- CH_2), 2,82 (с, 3H, Me), 3,50 (м, 2H, 3- CH_2), 4,48 (т, $J = 5,2$ Hz, 1H, OH), 7,20 (с, 1H, 2-H), 7,59 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6): δ , м. ч.: 20,11, 31,31, 32,75, 60,94, 81,58, 93,42, 110,99, 115,60, 115,85, 141,99, 155,50, 156,04, 163,05.

Вихід 0,40 г (73%). Жовті кристали (етанол). Т.пл. 183–184 °С. Обчислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$: С 57,34; Н 4,44; N 20,57; S 11,77. Знайдено: С 57,47; Н 4,63; N 20,78; S 11,60.

3-(3-Гідроксипропіл)-1-іміно-1H-піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазол-2,4-дикарбонітрил (5b). ІЧ-спектр (KBr): ν , cm^{-1} : 3422, 3301, 2208, 1610, 1501, 1020, 762. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6): δ , м. ч.: 1,83 (м, 2H, 2- CH_2), 2,78 (т, $J = 7,6$ Hz, 2H, 1- CH_2), 3,55 (м, 2H, 3- CH_2),

4,54 (т, $J = 4,6$ Hz, 1H, OH), 7,54 (м, 2H, 7,8-H), 8,10 (д, $J = 7,3$ Hz, 1H, 6-H), 8,14 (с, 1H, NH), 9,54 (д, $J = 8,1$ Hz, 1H, 9-H). ^{13}C ЯМР (100 MHz, DMSO- d_6): δ , м. ч.: 31,25, 32,37, 60,62, 82,60, 96,18, 114,78, 114,89, 121,68, 122,92, 125,31, 127,23, 127,46, 139,12, 154,66, 155,20, 160,56.

Вихід 0,53 г (86%). Жовті кристали (діоксан). Т.пл. 233–234 °С. Обчислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$: С 62,32; Н 3,92; N 18,17; S 10,40. Знайдено: С 62,12; Н 4,03; N 18,19; S 10,52.

3-(3-Гідроксипропіл)-1-іміно-5-метил-1,5-дигідропіридо[1,2-а]бензimidazol-2,4-дикарбонітрил (5с). ІЧ-спектр (KBr): ν , cm^{-1} : 3506, 3313, 2207, 1618, 1598, 1576, 1532, 1071, 786. ^1H ЯМР (400 MHz, DMSO- d_6): δ , м. ч.: 1,85 (м, 2H, 2- CH_2), 2,78 (т, $J = 7,9$ Hz, 2H, 1- CH_2), 3,54 (м, 2H, 3- CH_2), 4,12 (с, 3H, NMe), 4,49 (т, $J = 5,2$ Hz, 1H, OH), 7,40 (т, $J = 7,9$ Hz, 1H, 8-H), 7,53 (т, $J = 7,9$ Hz, 1H, 7-H), 7,58 (с, 1H, NH), 7,70 (д, $J = 7,9$ Hz, 1H, 6-H), 8,94 (д, $J = 7,9$ Hz, 1H, 9-H). ^{13}C ЯМР (100 MHz, DMSO- d_6): δ , м. ч.: 31,80, 32,01, 33,04, 61,10, 69,10, 88,29, 110,70, 116,73, 116,88, 118,24, 124,51, 126,99, 127,75, 133,52, 145,70, 153,58, 158,68.

Вихід 0,56 г (92%). Безбарвні кристали (*n*-бутанол). Т.пл. 258–259 °С. Обчислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$: С 66,87; Н 4,95; N 22,94. Знайдено: С 66,60; Н 5,06; N 22,81.

3-(3-Гідроксипропіл)-1-іміно-2-феніл-1H-піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазол-4-карбонітрил (6). ІЧ-спектр (KBr): ν , cm^{-1} : 3401, 3308, 2200, 1611, 1594, 1525, 1054, 756. ^1H ЯМР (400 MHz, DMSO- d_6): δ , м. ч.: 1,60 (м, 2H, 2- CH_2), 2,24 (т, $J = 7,8$ Hz, 2H, 1- CH_2), 3,25 (м, 2H, 3- CH_2), 4,20 (т, $J = 5,0$ Hz, 1H, OH), 7,01 (с, 1H, NH), 7,21 (д, $J = 7,3$ Hz, 1H, 2,6- H_{Ar}), 7,44 (м, 2H, 7,8-H), 7,48 (т, $J = 7,3$ Hz, 1H, 4- H_{Ar}), 7,54 (т, $J = 7,3$ Hz, 1H, 3,5- H_{Ar}), 7,92 (дд, $J = 5,6, 3,2$ Hz, 1H, 6-H), 9,48 (дд, $J = 5,6, 3,7$ Hz, 1H, 9-H). ^{13}C ЯМР (100 MHz, DMSO- d_6): δ , м. ч.: 29,40, 32,77, 60,93, 82,12, 116,73, 121,50, 122,35, 124,51, 125,00, 126,36, 126,62, 128,76, 129,74 (2C), 130,41 (2C), 134,62, 139,85, 140,65, 155,37, 159,62.

Вихід 0,61 г (85%). Жовті кристали (*i*-пропанол). Т.пл. 162–163 °С. Обчислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: С 67,84; Н 4,92; N 10,79; S 8,23. Знайдено: С 67,75; Н 5,04; N 10,70; S 8,17.

3-(3-Гідроксипропіл)-1-іміно-2-хінолін-2-іл-1H-піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазол-4-карбонітрил (7). ІЧ-спектр (KBr): ν , cm^{-1} : 3423, 3322, 2201, 1612, 1522, 1058, 757. ^1H ЯМР (400 MHz, DMSO- d_6 : толуол- $d_8 = 2 : 1$): δ , м. ч.: 1,88 (м, 2H, 2- CH_2), 2,43 (т, $J = 7,6$ Hz, 2H, 1- CH_2), 3,39 (м, 2H, 3- CH_2), 4,68 (т, $J = 5,2$ Hz, 1H, OH), 7,44 (м, 2H, 7,8-H), 7,58 (д, $J = 8,3$ Hz, 1H, 3- H_{Het}), 7,69 (т, $J = 8,1$ Hz, 1H, 6- H_{Het}), 7,74 (с, 1H, NH), 7,83 (т, $J = 8,1$ Hz, 1H, 7- H_{Het}), 8,03 (м, 1H, 6-H), 8,08 (д, $J = 8,1$ Hz, 1H, 5- H_{Het}), 8,20 (д, $J = 8,1$ Hz, 1H, 8- H_{Het}), 8,53 (д, $J = 8,3$ Hz, 1H, 4- H_{Het}), 9,67 (м, 1H, 9-H). ^{13}C ЯМР (100 MHz, DMSO- d_6): δ , м. ч.: 29,12, 32,57, 60,76, 81,78, 117,25, 121,21, 123,05, 123,38, 123,82, 125,17, 126,76, 127,02, 127,38, 127,56, 128,46, 129,29, 130,39, 138,16, 139,80, 141,94, 148,30, 154,71, 156,69, 158,43.

Вихід 0,74 г (90%). Жовті кристали (діоксан). Т.пл. 197–198 °С. Обчислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OS}$: С 70,22; Н 4,42; N 13,65; S 7,81. Знайдено: С 70,05; Н 4,37; N 13,71; S 7,75.

Таким чином, у даній роботі досліджено взаємодію 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніл-іден)ацетонітрилів із заміщеними ацетонітрилами, що дозволило запропонувати новий синтетичний підхід для отримання функціоналізованих потенційно біологічно активних похідних конденсованих ціанопіридинів.

1. Pützel M., Liebscher J. Ring transformation reactions of bridged 1,3-dicarbonyl heteroanalogues as a versatile entry to side chain functionalized alkylheterocycles // Synthesis. – 1995. – No 8. – P. 879–894.
2. Neidlein R., Li S. Synthesis of 1,2,4-oxadiazole substituted pyrazole, isoxazole and pyrimidine heterocycles // J. Heterocycl. Chem. – 1996. – 33. – P. 1943–1949.

- Hitchcock P. B., Rahman S., Young D. W. An alternative to the use of δ -lactam urethanes in the "ring switch" approach to higher homologues of AMPA-type glutamate antagonists // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – No 1. – P. 2682–2688.
- Bellur E., Langer P. Synthesis of 4-(3-hydroxyalkyl)pyrimidines by ring transformation reactions of 2-alkyldenetetrahydrofurans with amidines // *Tetrahedron.* – 2006. – **62**. – P. 5426–5434.
- Воловенко Ю. М., Хиля О. В., Воловченко Т. А. Удобный метод синтеза 2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)-2-(тетрагидрофуранил-2-иден)ацетонитрилов // *Хим. гетероцикл. соединений.* – 2003. – № 3. – С. 439–441.
- Khilya O. V., Volovnenko T. A., Turov A. V. et al. Synthesis of 2-hetaryl-2-(tetrahydrofuran-2-yliden)acetonitriles // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2011. – **47**. – P. 1141–1154.
- Milokhov D. S., Khilya O. V., Volovenko Yu. M. et al. Reaction of 2-Hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles with 1,3-N,N-Binucleophiles // *Synlett.* – 2012. – **23**. – P. 2063–2068.
- Khilya O. V., Volovnenko T. A., Turov A. V., Zubatyuk R. I., Shishkin O. V., Volovenko Yu. M. Synthesis of 2-(2-hetaryl)-6-гидроxy-3-(R-амино)-2-гексенитрилов // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2013. – **48**. – P. 1770–1780.
- Lyons D. M., Huttunen K. M., Browne K. A. et al. Inhibition of the cellular function of perforin by 1-amino-2,4-dicyanopyrido[1,2-a]benzimidazoles // *Bioorg. Med. Chem.* – 2011. – **19**. – P. 4091–4100.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 23.04.2013

Д. С. Милохов, О. В. Хиля, А. В. Туров, Т. Д. Киндер, Ю. М. Воловенко

Исследование реакций 2-гетарил-2-(тетрагидро-2-фуранилиден)ацетонитрилов с С-нуклеофилами

Изучены реакции 2-гетарил-2-(тетрагидро-2-фуранилиден)ацетонитрилов с метиленактивными соединениями в качестве С-нуклеофилов и предложен механизм их протекания. Разработано новый препаративный метод получения полифункциональных производных конденсированных цианопиридинол на основе рециклизации продуктов присоединения по Михаэлю замещенных ацетонитрилов к 2-гетарил-2-(тетрагидро-2-фуранилиден)ацетонитрилам. Структура синтезированных соединений исследована на основании данных ЯМР спектроскопии.

D. S. Milokhov, O. V. Khilya, A. V. Turov, T. D. Kinder, Yu. M. Volovenko

Study of reactions of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles with C-nucleophiles

The reaction of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles with methylene active compounds as C-nucleophiles has been investigated, and the mechanism of the reaction has been suggested. The base promoted Michael addition of substituted acetonitriles to 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles followed by ring transformations has provided a novel convenient synthetic route to functionalized fused cyanopyridines. The structure of compounds obtained has been established based on NMR spectroscopy.

Т. В. Руденчик, П. О. Бондаренко, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко,
Т. О. Кісельова

Властивості кополімерів на основі олігооксипропіленфумарату, диметакрилат триетиленгліколю та N-вінілпіролідону

(Представлено академіком НАН України Є. В. Лебедєвим)

За механізмом радикальної полімеризації методом термостверднення отримано кополімери на основі олігооксипропіленфумарату та реакційноздатних мономерів з подвійними зв'язками (N-вінілпіролідон, диметакрилат триетиленгліколю). Методом ІЧ спектроскопії досліджена їх структура та підтверджено проходження кополімеризації ненасичених сполук. Встановлений вплив N-вінілпіролідону в системі на міцність при розриві, відносне подовження при розриві та водопоглинання отриманих кополімерів. Фізико-механічними дослідженнями визначено, що оптимальним співвідношенням компонентів є пропорція 40 : 40 : 20.

Ненасичені олігоестери завдяки відмінним технологічним характеристикам полімерних композицій на їхній основі та простоті отримання зшитих систем різними способами ініціювання знаходять широке використання в різних галузях техніки, у тому числі для створення полімерів медичного призначення [1–4].

Ненасичені олігоестери, зокрема олігооксипропіленфумарати (ООПФ) [5, 6], у присутності ініціаторів під впливом підвищених температур здатні утворювати зшиті полімери. Однак гомополімеризація проходить з невеликим ступенем перетворення [7]. Тому доцільно проводити кополімеризацію олігоестерів з ненасиченими мономерами.

Кополімери, що отримані на основі ООПФ, мають ряд переваг. Відомо, що фумарати в порівнянні з малеїнатами менш піддаються старінню й впливу атмосферних факторів [8], а їх кополімери мають підвищену твердість, теплостійкість і водостійкість, що пояснюється підвищеною густиною зшивки фумаратів. До того ж фумарові зв'язки є більш реакційноздатними в порівнянні з малеїновими, що можна пояснити різною просторовою конфігурацією *цис*- й *транс*-ізомерів [7].

У даному повідомленні кополімеризацію ООПФ досліджували з ненасиченими сполуками різного типу. Завдяки комбінації різних за властивостями компонентів отримували полімери з поліпшеними властивостями, оскільки ТГМ-3 надає системі гнучкості, а N-вінілпіролідон — твердості, міцності, гідрофільності та збільшує густину зшивки полімерного матеріалу.

Метою нашої роботи було отримання термоствердених кополімерів на основі олігоестеру — ООПФ, реакційноздатного мономеру — ВП та олігомеру — ТГМ-3, дослідження їх структури й фізико-механічних властивостей.

Експериментальна частина. ООПФ синтезували при ММ 2500 й вмісті води 0,03% та очищували методами, описаними в статті [5].

Диметакрилат триетиленгліколю (ТГМ-3) ММ 286,20 переганяли в вакуумі при 360 К й 0,05 КПа.

N-вінілпіролідон (ВП) ("Fluka", Німеччина), (ММ 111,16, n_D^{20} 1,045) використовували очищеним двократною вакуумною перегонкою.

N,N-диметиланілін (ДМА) (ММ 121,2, ρ 0,9557 г/см³ (20 °С), Т.кип. 192,5–193,5 °С, n_D^{20} 1,55819).

Пероксид бензоїлу (ПБ) (ММ 242,23, n_D^{20} 1,3340) застосовували без додаткового очищення.

Методи дослідження. ІЧ-спектри кополімерів та вихідних сполук були зняті на ІЧ-спектрометрі з перетворенням Фур'є "Tensor-37" в області 650–4000 см⁻¹ методом порушеного повного внутрішнього відображення (ППВВ) (призма-трапеція KRS-5, число відображень $N = 1$). Віднесення смуг — згідно зі спектрами Беллами (1957).

Фізико-механічні показники визначали за ГОСТом 14236 на модернізованій машині 2166 Р-5 зі швидкістю розширення захватів (50 ± 5) мм/хв та швидкістю фіксації результатів 0,01 с.

Водопоглинання визначали за ГОСТом 4650 [9]. Попередньо осушені до постійної маси, зважені з похибкою не більш 0,0001 г зразки витримували в дистильованій воді при температурі (23 ± 2) °С впродовж (24 ± 1) год. Після чого їх виймали, витирали фільтрувальним папером та зважували.

Результати та їх обговорення. Кополімери отримували шляхом суміщення ООПФ з ТГМ-3 при інтенсивному перемішуванні з подальшим додаванням ініціатора попередньо розчиненого у ВП та прискорювача в кількостях, указаних в табл. 1, 2. Радикальну полімеризацію, яка основана на активації і розкритті подвійних зв'язків, здійснювали при температурі 50 °С.

Таблиця 1. Результати фізико-механічних досліджень кополімерів, отриманих при різних співвідношеннях ініціатора та прискорювача

Зразок	Склад кополімерів, % (мас.)					Міцність на розрив σ , МПа	Відносне подовження ε , %
	ООПФ	ТГМ-3	ВП	ПБ	ДМА		
1	40	40	20	0,75	0,50	8,57	8,3
2				0,75	0,25	—	—
3				0,75	—	—	—
4				0,50	0,50	11,35	17,4
5				0,50	0,25	9,80	14,0

Таблиця 2. Властивості кополімерів на основі ООПФ, ТГМ й ВП

Зразок	Склад кополімерів, % (мас.)			Міцність на розрив σ , МПа	Відносне подовження ε , %	ρ , г/см ³
	ООПФ	ТГМ-3	ВП			
1	40	0	60	—	—	1,222
2	40	30	30	9,93	10,5	1,251
3	40	35	25	10,44	7,0	1,254
4	40	40	20	11,35	17,4	1,265
5	40	42	18	10,32	5,3	1,248
6	40	45	15	9,54	10,0	1,255
7	40	50	10	9,92	8,0	1,255
8	40	52	8	7,73	10,7	1,26
9	40	55	5	7,48	9,3	1,256
10	40	60	0	4,27	8,0	1,16

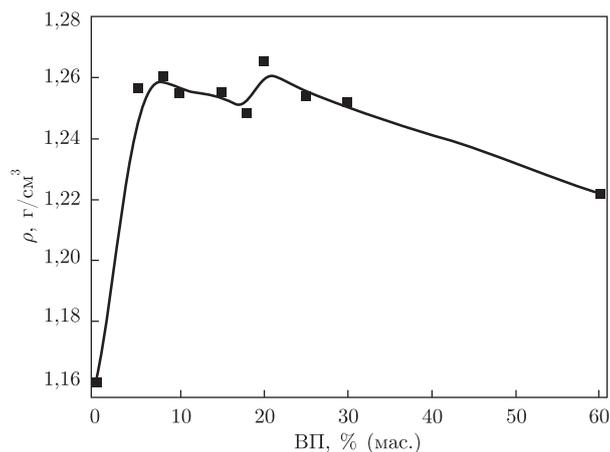


Рис. 1. Густина кополімерів залежно від вмісту ВП

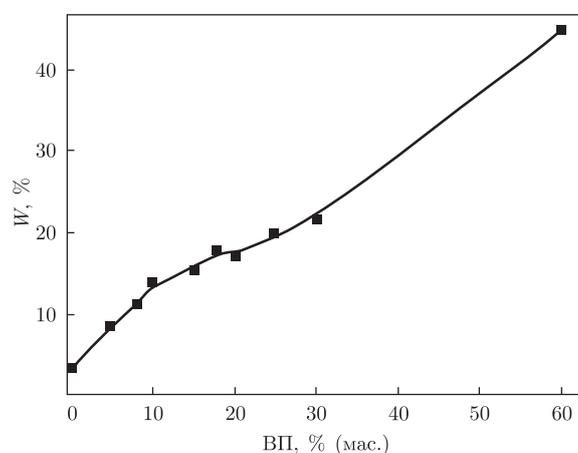


Рис. 2. Водопоглинання кополімерів залежно від вмісту ВП

Взаємодію ООПФ й ВП досліджено методом ІЧ спектроскопії. На ІЧ-спектрах вихідних речовин (ООПФ, ВП) і продукту їх реакції (ООПФ + ВП(60)) (рис. 3) видно, що зв'язки $C=C$ присутні як в ООПФ (смуга поглинання 1647 см^{-1}), так і у ВП (смуга поглинання 1630 см^{-1}). У продукті реакції (див. *a* на рис. 3, крива 3) ці смуги відсутні, що є доказом проходження реакції за рахунок розкриття подвійних зв'язків.

На спектрі продукту реакції спостерігається збереження смуги $\nu_{C=O}$ 1726 см^{-1} естерної групи ООПФ і зміщення в область менших частот 1664 см^{-1} смуги поглинання 1704 см^{-1} ВП, що підтверджує зміни, пов'язані з заміщенням у бензольному кільці в результаті його приєднання до молекули більшої молекулярної маси. Смуга поглинання ν_{OH} — 3390 см^{-1} стає меншою за інтенсивністю в порівнянні зі смугою поглинання ν_{OH} ООПФ, що також є свідомством проходження реакції зі збільшенням молекулярної маси (на молекулярну масу продукту ОН-груп стало менше). В області $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ з'являються додаткові смуги; це пов'язано із заміщенням вінілпіролідинового кільця і валентними коливаннями груп $C-O-C$, $C-O-H$ (ν_{C-O}), що пояснюється структурою молекули.

Взаємодію ООПФ і ТГМ-3 досліджували по ІЧ-спектрах вихідних речовин ООПФ, ТГМ-3 і продукту їх взаємодії ООПФ + ТГМ-3(60) (див. *b* на рис. 3).

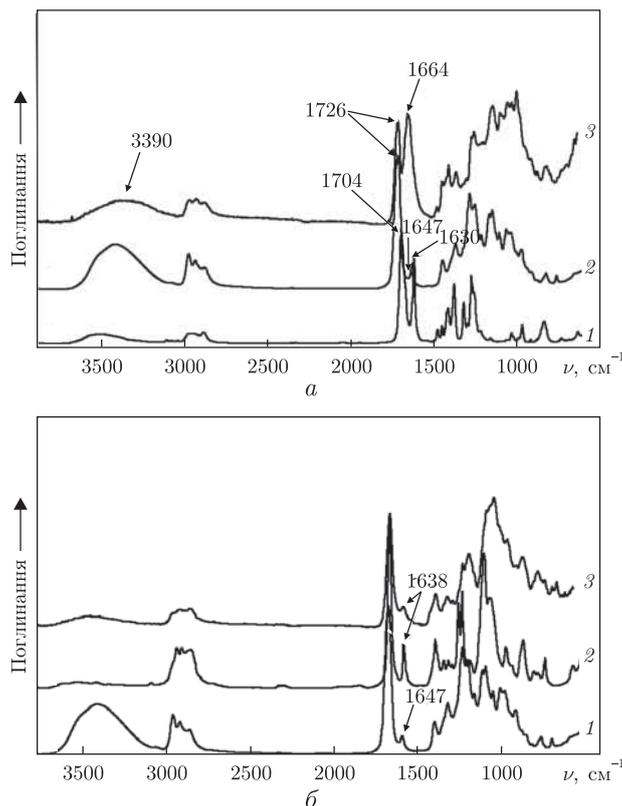


Рис. 3. ІЧ-спектри вихідних речовин і продукту реакції:
 а: 1 – ВП; 2 – ООПФ; 3 – ООПФ + ВП(60); б: 1 – ООПФ; 2 – ТГМ-3; 3 – ООПФ + ТГМ-3(60)

Смуга поглинання $\nu_{C=C}$ зв'язку ООПФ 1647 cm^{-1} на спектрі продукту реакції (див. б на рис. 3, крива 3) відсутня, а смуга поглинання зв'язку ТГМ-3 1638 cm^{-1} проявляється невеликим плечем, що свідчить про невелику кількість С=С-зв'язків.

У порівнянні з вихідними речовинами на ІЧ-спектрі продукту взаємодії ООПФ з ТГМ (див. б на рис. 3, крива 3) змінюється профіль смуг поглинання ν_{C-H} . Аналогічні зміни спостерігаються в області $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ деформаційних коливань δ_{C-H} , що пов'язано з розкриттям зв'язку $=CH_2$ та утворенням інших СН-груп. Зменшення інтенсивності смуги ν_{OH} є свідомством збільшення молекулярної маси продукту взаємодії. В області $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає за ν_{C-O} , змінюється профіль смуг поглинання, що пояснюється появою зв'язків С-О, які належать різним групам.

На ІЧ-спектрах ряду кополімерів ООПФ + ТГМ-3 + ВП, отриманих при різному масовому співвідношенні компонентів (рис. 4) зі збільшенням концентрації ТГМ-3 і одночасним зменшенням кількості ВП у системі, широка смуга ν_{OH} з максимумом 3361 cm^{-1} зміщується у бік більших частот 3440 cm^{-1} , що є свідомством появи вільних та менш зв'язаних водневими зв'язками ОН-груп. Смуга $\nu_{C=C}$ ТГМ-3 1638 cm^{-1} проявляється на ІЧ-спектрі зразка, отриманого при співвідношенні ВП : ТГМ-3 = 5 : 55% за масою (див. рис. 4, крива 3), зменшується в ряді зі зменшенням вмісту ТГМ-3 й зникає в зразку з масовим вмістом ТГМ-3 та ВП у кількості відповідно 40 та 20% (див. криву 7). У результаті реакції з'являється смуга $\nu_{C=O}$ піролідонного кільця 1669 cm^{-1} , інтенсивність якої росте зі зменшенням кількості ТГМ-3 і збільшенням кількості ВП (див. криву 3).

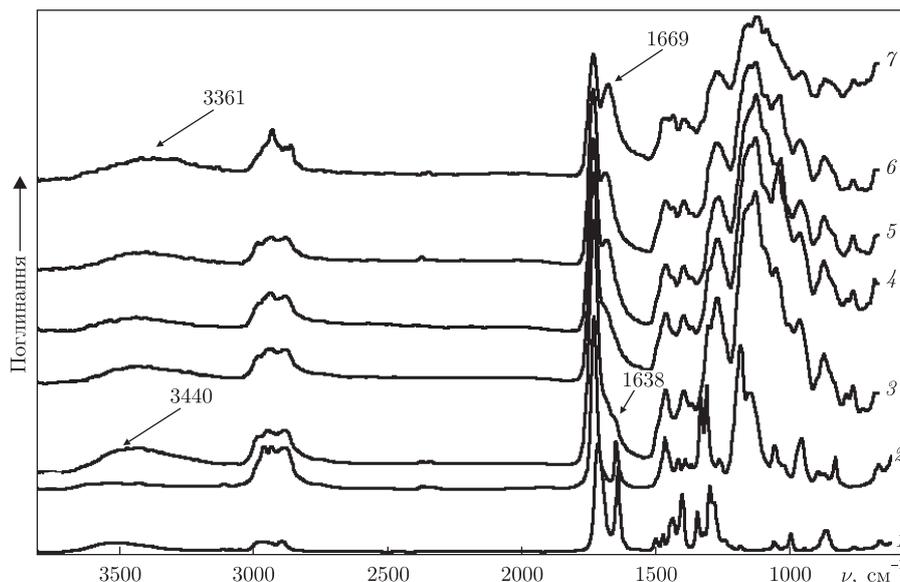


Рис. 4. ІЧ-спектри кополімерів з N-ВП:

1 – ВП; 2 – ТГМ-3; 3 – ООПФ + ТГМ-3(55) + ВП(5); 4 – ООПФ + ТГМ-3(52) + ВП(8); 5 – ООПФ + ТГМ-3(50) + ВП(10); 6 – ООПФ + ТГМ-3(45) + ВП(15); 7 – ООПФ + ТГМ-3(40) + ВП(20)

У ряду зі збільшенням ТГМ-3 відбувається зсув смуги ν_{OH} 3361 cm^{-1} в область більших частот – 3440 cm^{-1} , що говорить про послаблення водневих зв'язків між молекулами полімеру. Найбільш сильні вони в зразку ООПФ + ТГМ-3(40) + ВП(20), що пов'язано зі змінами в реакції полімеризації при збільшенні кількості ТГМ-3.

Смуга 1669 cm^{-1} , яка найінтенсивніша в кополімері ООПФ + ТГМ-3(40) + ВП(20) зменшується і майже зникає в зразку ООПФ + ТГМ-3(55) + ВП(5). Також змінюється профіль смуг в області 1000–1300 cm^{-1} , які відповідають за $\nu_{\text{C-O}}$ різних груп і підтверджують утворення в молекулі полімеру груп іншої структури. Отже, змінюється профіль смуг як валентних (ν), так і деформаційних (δ) коливань СН-груп, що підтверджує проходження реакції полімеризації, змінюється сила водневих зв'язків при різних концентраціях компонентів.

Таким чином, в результаті виконаної роботи методом термостверднення отримано ряд кополімерів на основі ООПФ, реакційноздатного мономеру N-вінілпіролідону та олігомеру ТГМ-3 з ненасиченими зв'язками. Встановлено, що введення в систему ВП приводить до збільшення міцності при розриві, відносного подовження, водопоглинання зразків. Методом ІЧ спектроскопії підтверджено проходження кополімеризації ненасичених сполук внаслідок активування й розкриття подвійних зв'язків.

1. Haesslein A., Hacker M. C., Ueda H. et al. Matrix Modifications Modulate Ophthalmic Drug Delivery From Photo-Cross-Linked Poly(propylene Fumarate) – Based Networks // J. Biomaterials Sci., Polym. Edition. – 2009. – **20**, No 1. – P. 49–69.
2. Fisher J. P., Dean D., Mikos A. G. Photocrosslinking characteristics and mechanical properties of diethyl fumarate/poly(propylene fumarate) biomaterials // Biomaterials. – 2002. – **23**, No 22. – P. 4333–4343.
3. Бондаренко П. А., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А. Синтез новых олигооксипропиленфумаратов и исследование их фотоинициируемой сополимеризации // Доп. НАН України. – 2011. – № 5. – С. 135–139.
4. Бондаренко П. А. Синтез и исследование алицикловых ненасыщенных олигоэфиров и полимеров на их основе: Дисс. ... канд. хим. наук. – Киев, 1998. – 158 с.

5. Руденчик Т. В., Рожнова Р. А., Бондаренко П. О. та ін. Синтез і дослідження олігооксипропіленфумаратів та нових фумаратвмісних поліуретанів на їх основі // Полімер. журн. – 2012. – **34**, № 2. – С. 185–190.
6. Руденчик Т. В., Рожнова Р. А., Бондаренко П. О. та ін. Синтез та дослідження нових фумаратвмісних поліуретанів // Доп. НАН України. – 2012. – № 5. – С. 146–151.
7. Омельченко С. И. Сложные олигоэферы и полимеры на их основе. – Киев: Наук. думка, 1976. – 214 с.
8. Бенинг Г. В. Ненасыщенные полиэферы. Строение и свойства. – Москва: Химия, 1968. – 254 с.
9. ГОСТ 4650–80. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. – Введ. 01.12.80. – Москва: Изд-во стандартов, 1980.
10. Мазур Л. М., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А., Нечаева Л. Ю. Вивчення динаміки вивільнення протизапального препарату амізону з полімерної лікарської форми на основі гідрофільного блок-кополіуретану, який містить кополімер N-вінілпіролідону з вініловим спиртом // Доп. НАН України. – 2007. – № 5. – С. 141–147.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.05.2013

**Т. В. Руденчик, П. А. Бондаренко, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко,
Т. А. Киселева**

Свойства сополимеров на основе олигооксипропиленфумарата, диметакрилат триэтиленгликоля и N-винилпирролидона

По механизму радикальной полимеризации методом термоотверждения получены сополимеры на основе олигооксипропиленфумарата и реакционноспособных мономеров с двойными связями (N-винилпирролидон, диметакрилат триэтиленгликоля). Методом ИК спектроскопии исследована их структура и подтверждено прохождение сополимеризации ненасыщенных соединений. Установлено влияние N-винилпирролидона в системе на прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве и водопоглощение полученных сополимеров. Физико-механическими исследованиями определено, что оптимальным соотношением компонентов является пропорция 40 : 40 : 20.

**T. V. Rudenychuk, P. O. Bondarenko, R. A. Rozhnova, N. A. Galatenko,
T. O. Kiselova**

The properties of copolymers on the basis of oligooxypropylen fumarate, triethylenglycol-dimethacrylate, and N-vinylpyrrolidone

By the mechanism of radical polymerization by the method of thermohardening, copolymers on the basis of oligooxypropylen fumarate and reactive monomers with double bonds (N-vinyl pyrrolidone, triethylenglycol-dimethacrylate) are obtained. By the method of IR-spectroscopy, their structure is investigated, and the passage of copolymerization of unsaturated compounds is validated. The influence of N-vinylpyrrolidone in the system on the tensile strength, relative elongation, and water absorption of the obtained copolymers is shown. Physical-mechanical studies have determined that the optimal ratio of the components is 40 : 40 : 20.

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, А. В. Дорохин, И. Чой, А. В. Стрюцкий, Н. С. Клименко, В. В. Цукрук

Синтез амфифильных систем полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов с фенольным азокрасителем Disperse yellow 7

Описан подход к синтезу функционализированных гидрофильно-гидрофобных хромофорсодержащих полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (POSS), амфифильность которых создается сочетанием в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра хромофоров гидрофильной или гидрофобной природы с соответственно гидрофобными или гидрофильными олигомерными соединениями. Синтезирован первый представитель этого типа амфифильных POSS, в котором в качестве гидрофобной составляющей выступает азокраситель Disperse yellow 7, а в качестве гидрофильной — олигоэтиленоксид. Показана возможность функционализации олигомерной составляющей с целью придания новых свойств.

Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) привлекают большое внимание при создании органо-неорганических наноструктурированных систем с уникальным комплексом свойств [1]. Ведущее место среди них занимают октаэдральные олигосилсесквиоксаны общей формулы $R_8Si_8O_{12}$, в которых центральное неорганическое ядро кубической формы размером $\sim 1,5$ нм обрамлено органическими заместителями R [2]. Возможность введения различных функциональных групп и фрагментов в состав органического обрамления, приводящее к разнообразию свойств таких соединений, предопределило их использование в качестве молекулярных строительных блоков при создании функциональных наноматериалов [3].

Экстремально низкая полярность октаэдрального силсесквиоксанового ядра открывает путь к созданию амфифильных POSS, способных к самоорганизации в растворе, на поверхности, в твердой фазе [1]. На их основе получен ряд материалов с интересными оптическими, поверхностно-активными, биологическими и другими свойствами [4–8]. Менее разработан путь создания амфифильных POSS, в которых гидрофобные и гидрофильные свойства определяются химической природой органических заместителей и их количественным соотношением. Такое строение производных POSS также обуславливает их способность к самоорганизации с образованием наноструктурированных пленок, например, методом Лэнгмюра–Блоджетт [9].

Известно, что хромофорсодержащие органо-неорганические полимерные материалы представляют большой интерес при создании материалов для оптоэлектроники [10] и лазерной техники [11]. В качестве строительных блоков при создании таких органо-неорганических систем могут быть предложены амфифильные хромофорсодержащие POSS. В научной литературе описан единственный представитель такого типа POSS [4], содержащий в качестве хромофора 5-диметиламинонафталин-1-сульфонильную гидрофобную группу, а гидрофильная составляющая сформирована за счет введения глюконатных фрагментов.

© В. В. Шевченко, А. В. Дорохин, И. Чой, А. В. Стрюцкий, Н. С. Клименко, В. В. Цукрук, 2013

Нами развивается направление синтеза функционализированных хромофорсодержащих POSS, амфифильность которых создается сочетанием в органическом обрамлении хромофоров гидрофильной или гидрофобной природы с соответственно гидрофобными или гидрофильными олигомерными соединениями. При этом олигомерной составляющей могут быть приданы и дополнительные функциональные свойства.

В данном сообщении представлен первый представитель такого типа амфифильных POSS, где в качестве гидрофобной составляющей органического обрамления выступает краситель Disperse yellow 7, а в качестве гидрофильной — олигоэтиленоксидная составляющая.

Экспериментальная часть. Монометиловый эфир олигооксиэтиленгликоля молекулярной массы 750 г/моль (“Aldrich”) обезвоживали нагреванием в вакууме при 90 °С. Краситель Disperse yellow 7 (“Aldrich”), 3-аминопропилтриэтоксисилан (“Aldrich”, 95%), дициклогексилкарбодиимид (“Aldrich”), 4-диметиламинопиридин (“Aldrich”), диэтиловый эфир (ч. д. а.) применяли без дополнительной очистки. Фталевый ангидрид (“Bayer AG”) сублимировали перед использованием. Толуилендиизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 20 : 80, “Bayer AG”) очищали вакуумной перегонкой перед использованием. Диметилсульфоксид (ДМСО, ч. д. а.) и диметилформамид (ДМФА, ч. д. а.) были осушены перегонкой с полиизоцианатом.

Аминопропилсодержащий октаэдральный олигомерный силсесквиоксан POSS-NH₂ (3,3',3'',3''',3'''' ,3''''' ,3'''''' ,3'''''''-(2,4,6,8,10,12,14,16,17,18,19,20-додекаокса-1,3,5,7,9,11,13,15-октасилапентацикло[9.5.1.13,9.15,15.17,13]икосан-1,3,5,7,9,11,13,15-октаил)октакис(пропан-1-амин)) получали, аналогично описанному в публикации [3].

ИК-спектры с преобразованием Фурье снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см⁻¹. ¹H ЯМР спектры снимали на приборе “Varian VXR-400 MHz” с использованием в качестве растворителя ДМСО-d₆.

Спектры MALDI ToF MS получали с использованием масс-спектрометра AUTOFLEX®IIIRF20 (“Bruker Daltonics”), оснащенного азотным лазером (λ = 337 нм). Был использован линейный режим разделения по массам для позитивных ионов, поскольку этот режим наиболее чувствителен к слабым ионным потокам и позволяет регистрировать компоненты с низким содержанием их в смеси [12]. Для уменьшения статистической ошибки определения молекулярных масс проводилось накопление сигналов, полученных путем облучения мишени в 50 разных точках. В качестве матрицы применяли синапиновую кислоту (“Fluka”, >99%). Образцы для изучения получали смешением раствора матрицы (20 мг/мл) и раствора соединений POSS-краситель (10 мг/мл) в ДМФА в объемном соотношении 10 : 1.

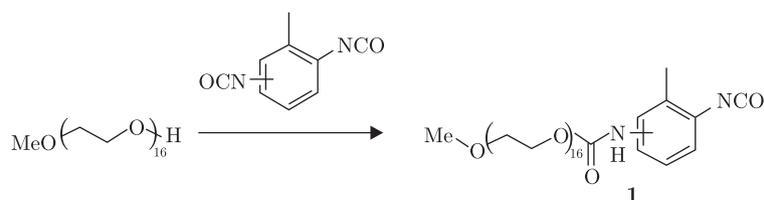
Спектры UV-Vis снимали на спектрофотометре “Cary 300”. Для этого использовали 0,01%-й по массе раствор вещества в хлороформе.

Целевой продукт, содержащий олигоэтиленоксидуретанмочевинную и 2-метил-4-((4-(фенилдиазенил)фенил)диазенил)фенольную составляющие (соединение 4), синтезировали по следующей методике. Смесь 0,232 г (1,33 ммоль) толуилендиизоцианата и 1 г (1,33 ммоль) монометилового эфира олигооксиэтиленгликоля выдерживали при постоянном перемешивании без доступа влаги воздуха при 80 °С в течение 30 мин. К полученному изоцианатному форполимеру молекулярной массы 950 г/моль (соединение 1) добавляли раствор 0,293 г (2,66 ммоль-экв) POSS-NH₂ в 5 мл ДМСО и смесь выдерживали в течение 5 мин при 25 °С с образованием соединения 2. К полученному раствору добавляли раствор 0,197 г (1,33 ммоль) фталевого ангидрида в 5 мл ДМСО и выдерживали при 80 °С в течение 8 ч с образованием соединения 3. К нему добавляли 0,444 г (1,333 ммоль) красителя Disperse

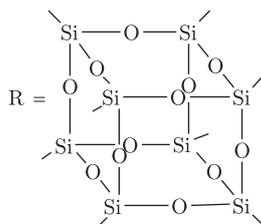
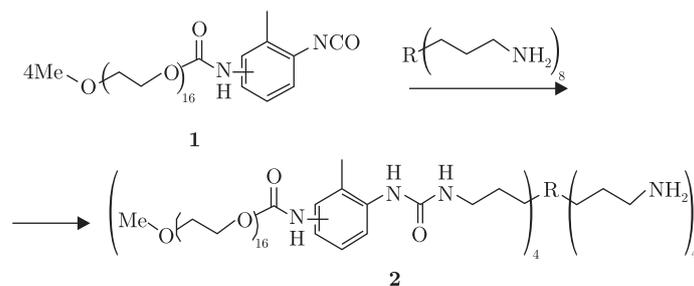
yellow 7, раствор в 5 мл ДМСО, 0,275 г (1,333 ммоль) дициклогексилкарбодиимида и 0,016 г (0,131 ммоль) 4-диметиламинопиридина при 50 °С. Реакцию контролировали по изменению полосы поглощения карбодиимидной группы в ИК-спектре (2117 см⁻¹). Выпавший кристаллический осадок N,N-дициклогексилмочевины отфильтровывали, растворитель отгоняли под вакуумом, остаток растворяли в воде и центрифугировали 3 раза (6000 об/мин). Водный раствор экстрагировали диэтиловым эфиром, воду отгоняли под вакуумом с использованием ротационного испарителя. Конечный продукт (соединение **4**) представляет собой очень вязкое масло черного цвета. Выход 1,52 г (71%).

Результаты и их обсуждение. Представленное в настоящем исследовании амфифильное производное хромофорсодержащего POSS содержит в своем органическом обрамлении статистически равное количество гидрофобного красителя Disperse yellow 7 ($\lambda_{\max} = 385$ нм) и олигоэфируретана сегментного строения в качестве гидрофильной составляющей. Синтез его осуществляли в четыре стадии исходя из октаэдрального олигосилсесквиоксана с восемью аминогруппами в органическом обрамлении, связанными с кубическим ядром пропильными радикалами (POSS-NH₂). При этом проводили последовательное введение в органическое обрамление гидрофильной и далее гидрофобной составляющих.

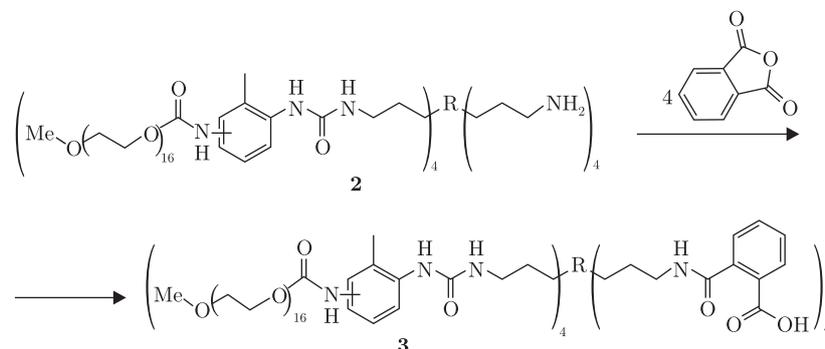
На первой стадии взаимодействием монометилового эфира олигоэтиленгликоля с толуилنديизоцианатом при соотношении NCO : OH = 2 : 1 синтезировали изоцианатный форполимер — олигоэтиленоксидуретанизоцианат (соединение **1**):



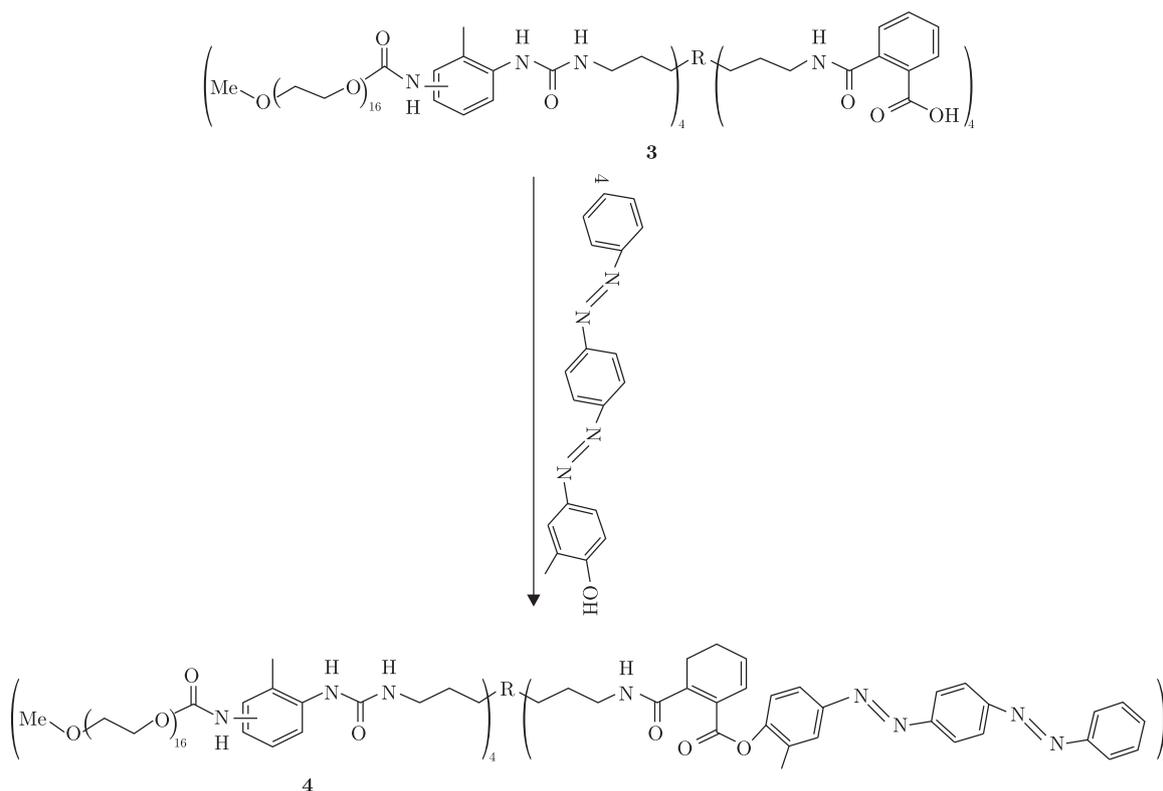
Вторая стадия включала реакцию этого форполимера с POSS-NH₂ при соотношении NH₂ : NCO = 2 : 1 с образованием производного POSS со статистически равным количеством NH₂-групп и олигомерных фрагментов в органическом обрамлении (соединение **2**):



Третья стадия состояла в ацилировании соединения **2** фталевым ангидридом при соотношении NH_2 : ангидрид = 1 : 1 с образованием карбоксилсодержащего POSS (соединение **3**):



Введение красителя в POSS проводили путем этерификации соединения **3** по Стерлиху в присутствии 4-диметиламинопиридина в качестве суперкатализатора этерификации [13, 14]. Также следует отметить, что побочный продукт данной реакции N,N-дициклогексилмочевины невозможно отделить обычной фильтрацией. В данном случае эффективно применение лишь центрифугирования:



Синтезированное амфифильное производное POSS (соединение **4**) содержит статистически равное количество гидрофобного красителя Disperse yellow 7 и гидрофильного олигоэтиленоксидного фрагмента с ММ 750, связанного с POSS посредством уретаномочевинной

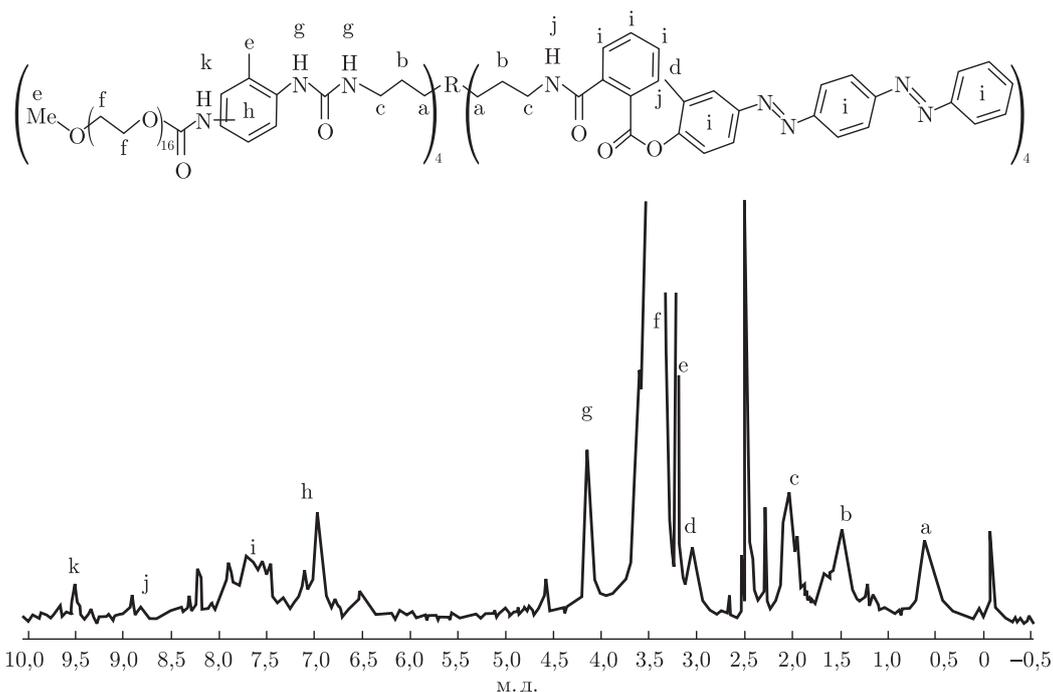


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр соединения 4

группировки. Наличие этой жесткой группировки, способной к сильным межмолекулярным взаимодействиям, придает гидрофильной составляющей дополнительную функцию, а именно, склонность к самоассоциации с образованием упорядоченных структур [15]. Данное соединение растворимо в воде и полярных апротонных растворителях.

Структура полученного соединения была охарактеризована методами ^1H ЯМР, MALDI ToF MS спектроскопии. На рис. 1 представлен результат исследования строения системы 4 методом ^1H ЯМР. В спектре наблюдаются следующие сигналы протонов: 0,6 (a), 1,48 (b), 2,05 (c), 3,16 (d), 3,32 (e), 3,49 (f), 4,15 (g), 6,96 (h), 7,66 (i), 8,89 (j), 9,51 (k). В спектре конечного соединения исчезает пик фенольного протона (10,5), что свидетельствует об отсутствии свободного исходного красителя.

Результаты исследований системы POSS–краситель методом MALDI ToF MS (матрица — синапиновая кислота), m/z , основной пик — 6233,47 ($[\text{M} + \text{H}]^+$).

Оптические исследования показали, что ковалентная привязка гидрофобного красителя Disperse yellow 7 к олигоэтиленоксидуретанмочевинсодержащему POSS вызывает незначительный гипсохромный сдвиг максимума абсорбции (375 нм) по сравнению с исходным красителем (385 нм) (рис. 2), а также добавляет дополнительное “плечо” поглощения в ультрафиолетовой части спектра (285 нм).

Таким образом, нами разработан подход к синтезу амфифильных хромофорсодержащих POSS, сочетающих в органическом обрамлении силесквioxанового ядра гидрофобный краситель и функционализированную гидрофильную олигомерную составляющую. Полученное соединение представляет интерес для формирования оптически активных самоорганизующихся пленок методом Лэнгмюра–Блоджетт, а также в качестве органо-неорганического нанонаполнителя для получения оптически активных полимерных нанокомпозитов. Кроме того, он открывает новые возможности синтеза амфифильных POSS с заданным

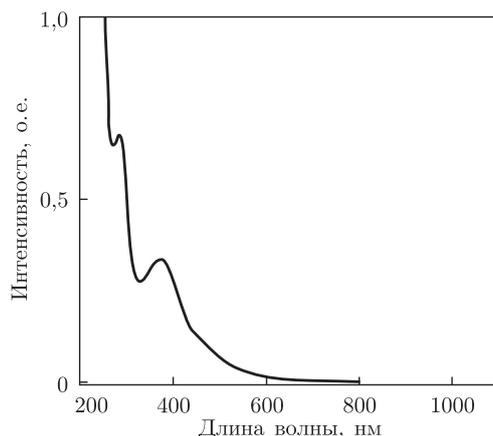


Рис. 2. UV-Vis спектр поглощения соединения 4

химическим строением и контролируемым содержанием гидрофильной и гидрофобной частей, а также изучения типа образуемых данными соединениями иерархических структур и лежащих в основе их образования физических принципов самосборки.

Данная работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий” по проекту № 54-13 “Органо-неорганические наногибриды на основе реакционно-способных полиэдральных наночастиц и органических полимеров”, а также при поддержке National Science Foundation (DMR-1002810, USA).

1. Tanaka K., Chujo Y. Unique properties of amphiphilic POSS and their applications // Polym J. – 2013. – **45**, No 3. – P. 247–254.
2. Sastre R., Martin V., Carrido L. et al. Dye-Doped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) – Modified Polymeric Matrices for Highly Efficient and Photostable Solid-State Lasers // Adv. Funct. Mater. – 2009. – **25**, No 19. – P. 3307–3316.
3. Zhang Z., Liang G., Lu T. Synthesis and characterization of cage octa(aminopropylsilsesquioxane) // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – **103**, No 4. – P. 2608–2614.
4. Kuwahara S.-Y., Yamamoto K., Kadokawa J.-I. Synthesis of Amphiphilic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Having a Hydrophobic Fluorescent Dye Group and Its Formation of Fluorescent Nanoparticles in Water // Chem. Lett. – 2010. – **39**, No 10. – P. 1045–1047.
5. Li Y., Dong X.-H., Guo K. et al. Synthesis of Shape Amphiphiles Based on POSS Tethered with Two Symmetric / Asymmetric Polymer Tails via Sequential “Grafting-from” and Thiol-Ene “Click” Chemistry // ACS Macro Lett. – 2012. – **1**, No 7. – P. 834–839.
6. Yu X., Zhong S., Li X. et al. A Giant Surfactant of Polystyrene – (Carboxylic Acid-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) Amphiphile with Highly Stretched Polystyrene Tails in Micellar Assemblies // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**, No 47. – P. 16741–16744.
7. Wang Z., Li Y., Dong X.-H. et al. Giant gemini surfactants based on polystyrene-hydrophilic polyhedral oligomeric silsesquioxane shape amphiphiles: sequential “click” chemistry and solution self-assembly // Chem. Sci. – 2013. – **4**, No 3. – P. 1345–1352.
8. Zhang W.-B., Tu Y., Sun H.-J. et al. Polymer solar cells with an inverted device configuration using polyhedral oligomeric silsesquioxane – [60]fullerene dyad as a novel electron acceptor // Sci. China Chem. – 2012. – **55**, No 5. – P. 749–754.
9. Gunawidjaja R., Huang F., Gumenna M. et al. Bulk and Surface Assembly of Branched Amphiphilic Polyhedral Oligomer Silsesquioxane Compounds // Langmuir. – 2008. – **25**, No 2. – P. 1196–1209.
10. Costela A., Garcia-Moreno I., Cerdan L. et al. Dye-Doped POSS Solutions: Random Nanomaterials for Laser Emission // Adv. Mater. – 2009. – **21**, No 41. – P. 4163–4166.
11. Reisfeld R., Weiss A., Saraidarov T. et al. Solid-state lasers based on inorganic-organic hybrid materials obtained by combined sol-gel polymer technology // Polym. Adv. Technol. – 2004. – **15**, No 6. – P. 291–301.

12. *Crivello J. V., Lee J. L.* Complex triarylsulphonium salt photoinitiators // *Polym. Photochem.* – 1982. – **2**, No 3. – P. 219–226.
13. *Rao J., Xu J., Luo S. et al.* Cononsolvency-Induced Micellization of Pyrene End-Labeled Diblock Copolymers of N-Isopropylacrylamide and Oligo(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylate // *Langmuir.* – 2007. – **23**, No 23. – P. 11857–11865.
14. *Nair K. P., Pollino J. M., Weck M.* Noncovalently Functionalized Block Copolymers Possessing Both Hydrogen Bonding and Metal Coordination Centers // *Macromolecules.* – 2006. – **39**, No 3. – P. 931–940.
15. *Michau M., Barboiu M.* Self-organized proton conductive layers in hybrid proton exchange membranes, exhibiting high ionic conductivity // *J. Mater. Chem.* – 2009. – **19**, No 34. – P. 6124–6131.

*Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Технологический институт Джорджии, Атланта,
Джорджия, США*

Поступило в редакцию 16.05.2013

Член-кореспондент НАН України **В. В. Шевченко, А. В. Дорохін, І. Чой,
О. В. Стрюцький, Н. С. Клименко, В. В. Цукрук**

Синтез амфифільних систем поліедральних олігомерних силсесквіоксанів з фенольним азобарвником Disperse yellow 7

Описано підхід до синтезу функціоналізованих гідрофільно-гідрофобних хромофорвмісних поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS), амфифільність яких створюється поєднанням в органічному обрамуванні силсесквіоксанового ядра хромофорів гідрофільної або гідрофобної природи з відповідно гідрофобними або гідрофільними сполуками. Синтезовано перший представник такого типу амфифільних POSS, в котрому як гідрофобні складові виступає азобарвник Disperse yellow 7, а як гідрофільні – олигоетиленоксид. Показано можливість функціоналізації олігомерної складової з метою надання нових властивостей.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko, A. V. Dorokhin,
I. Choi, A. V. Stryutskii, N. S. Klimenko, V. V. Tsukruk**

Synthesis of amphiphilic systems of polyhedral oligomeric silsesquioxanes with phenolic azo dye Disperse yellow 7

The approach to the synthesis of functionalized hydrophilic-hydrophobic chromophore-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), the amphiphilicity of which is created by combination in the organic part of the silsesquioxane core of chromophores of the hydrophilic or hydrophobic nature with, correspondingly, hydrophobic and hydrophilic oligomeric compound, is described. The first specimen of such type of amphiphilic POSS is synthesized. Its hydrophobic part is the azodye Disperse yellow 7, and the hydrophilic one is oligoethyleneoxide. The possibility of functionalization of the oligomeric part to get new properties is shown.



УДК 581.195.7

Н. П. Веденичова, академік НАН України К. М. Ситник

Локалізація і динаміка цитокінінів у різних частинах рослин *Equisetum arvense* L.

Досліджено розподіл цитокінінів в органах спорофітів і вегетативних пагонів хвоща польового на різних стадіях розвитку. Показано, що ця давня за походженням рослина має багато ознак подібності з вищими судинними рослинами, до яких належать якісний склад цитокінінів, динаміка їх вільних форм протягом онтогенезу, наявність локальних місць синтезу цитокінінів. До специфічних ознак належать підвищений вміст кон'югатів на ранніх стадіях розвитку і різний тип розподілу гормонів вздовж вертикальної осі вегетативних і генеративних пагонів.

Фітогормони виявлено у представників практично всіх відділів і класів рослин від прокаріотичних організмів до вищих. Проте механізми функціонування фітогормональної системи, роль фітогормонів у регуляції росту і розвитку вивчалися головним чином у квіткових, в основному культурних, рослин. Останнім часом увагу дослідників привертає еволюція гормональної системи, її формування в ході історичного розвитку живих організмів [1]. Було здійснено спробу прослідкувати еволюцію абсцизової кислоти (АБК) від продукту вторинного метаболізму до стресового гормону [2]. Проте через недостатню кількість фактичного матеріалу неможливо зробити конкретні висновки і навіть обґрунтовані припущення стосовно становлення і вдосконалення фітогормональних механізмів регуляції в процесі еволюції рослинного світу. Для більш повного розуміння ролі фітогормонів необхідним кроком є з'ясування їх наявності у представників рослин різного систематичного положення, зокрема у спорових, дослідження їх динаміки протягом життєвого циклу, локалізації у вегетативних і генеративних органах, зіставлення цих даних із швидкістю і напрямом ростових процесів.

Найменше досліджено гормональний статус судинних спорових рослин. Інформація про роль фітогормонів у цієї групи організмів обмежується незначною кількістю повідомлень щодо ідентифікації у них ауксинів, гіберелінів, цитокінінів та АБК або щодо впливу цих речовин на розвиток рослин у культурі *in vitro*.

Великий інтерес для вивчення еволюції гормональної системи становлять представники судинних спорових рослин — хвощі, одні з найдавніших рослин, які з'явилися в девоні

© Н. П. Веденичова, К. М. Ситник, 2013

палеозойської ери і досягли розквіту в кам'яновугільний період. До початку мезозойської ери майже всі вони вимерли. У наш час відділ хвощеподібних представлений одним родом Хвощ, який нараховує 25 видів. Механізми регуляції ростових процесів цих рослин майже не досліджено, хоча вони, безперечно, заслуговують на увагу, оскільки завдяки їм хвощі виживали протягом 300 млн років.

Важливим компонентом гормонального комплексу рослини є цитокиніни — фітогормони, які відіграють істотну регуляторну роль у процесах росту і розвитку органів рослин. Вони стимулюють утворення та активність меристем пагонів, формують атрагуючу здатність тканин, затримують старіння листків, інгібують ріст та галуження кореня, а також беруть участь у регуляції проростання насіння та відповідях на стреси [3].

У літературі існують поодинокі повідомлення стосовно вмісту ендогенних цитокинінів у деяких видів судинних спорових, у тому числі й у хвощів, та про вплив екзогенних регуляторів росту на їх розвиток у культурі *in vitro*. Вперше хімічну ідентифікацію цитокинінів у *Equisetum arvense* L. методом газової хроматографії із селективним іон-моніторингом було здійснено в 1983 р.: було виявлено ізопентеніладенозин та ізопентеніладенін у стерильних та фертильних листках [4]. Пізніше було встановлено, що утворення спорофітних пагонів хвощів *E. arvense* індукується обробкою тканин гаметофіта бензиламінопурином [5]. Додавання бензиладеніну було абсолютно необхідне для ініціації розвитку спорофітних пагонів *E. arvense* L. при культивуванні *in vitro* [6]. Спори *E. arvense*, які культивували на середовищі без додавання цитокинінів, проростали через 2–3 доби після замочування і формували гаметофіт з нормальними вакуольованими клітинами, тоді як внесення в культуральне середовище цитокинінів призводило до утворення глобулярної клітинної маси, яка складалася з маленьких і щільних клітин. Подальше культивування призводило до розвитку спорофіта [7].

Враховуючи повну відсутність даних щодо динаміки цитокинінів в онтогенезі спорових, ми поставили за мету вивчення змін вмісту цитокинінів у вегетативних і генеративних пагонах хвоща польового (*Equisetum arvense* L.) на різних стадіях розвитку.

Матеріали і методи досліджень. Об'єктом дослідження були рослини хвоща польового *E. arvense*, які збирали протягом вегетаційних сезонів 2009–2011 рр. на лісових галявинах поблизу с. Підгірці Обухівського району Київської області. Рослини зростали на суглинкових ґрунтах, на добре освітлених ділянках. Температурний режим та вологість у періоди збору матеріалу відповідали середньостатистичним для кліматичної зони українського лісостепу.

Генеративні пагони збирали навесні у квітні. В процесі їх розвитку виділяли дві стадії. На першій стадії спорофіт характеризувався невеликими розмірами (7–9 см), стробіли були закриті, в них відбувався процес формування і дозрівання спор (табл. 1). Довжина міжвузів у цей період становила в середньому 12–15 мм. На другій стадії розмір спорофітних пагонів становив 12–14 см, міжвузля видовжувалися до 35–40 мм, стробіли були напіввідкриті, у них залишалася невелика кількість спор (див. табл. 1). 80% дозрілих спор висипалися назовні. Для аналізів відбирали кореневище, 1–6-й нижні та 7–13-й верхні міжвузля з листковими піхвами, стробіли.

Вегетативні пагони збирали влітку в червні–липні, орієнтуючись на розміри рослин. Відбирали кореневища, 1–6-й нижні та 7–13-й верхні міжвузля з гілками, коли розмір рослин становив 18, 21, 24, 33 та 40 см.

Рослини гомогенізували у 80%-му етиловому спирті. Цитокиніни тричі екстрагували в такому ж розчині. З водного залишку після випарювання спирту їх виділяли водонасиченим

бутанолом при рН 8,0, потім додатково очищували за допомогою іонообмінної хроматографії на колонці зі смолою Dowex 50Wx8 (H⁺-форма, елюція аміаком) та тонкошарової хроматографії на пластинах Silufol UV-254 (“Kavalier”, Чехія) у системі розчинників ізопропанол:аміак:вода (10 : 1 : 1). Як маркери використовували стандартні розчини зеатину, зеатинрибозиду та зеатин-О-глюкозиду (“Sigma”, США). Більш детально методика виділення і очищення цитокінінів описана раніше [8]. Остаточний аналіз якісного і кількісного вмісту цитокінінів проводили методом високоефективної рідинної хроматографії на рідинному хроматографі Agilent 1200 LC з діодно-матричним детектором G 1315 B (США), колонка Eclipse XDB-C 18 2,1x150 мм, розмір частинок 5 мкм. Елюцію здійснювали в системі розчинників метанол : вода (37 : 63). Аналіз і обробку хроматограм виконували з програмним забезпеченням Chem Station, версія В.03.01 у режимі on line.

Результати досліджень та їх обговорення. У весняних генеративних пагонах (спорофітах) *E. arvense* виявлено основні цитокініни, наявність яких характерна для більшості вищих рослин, — зеатин, зеатинрибозид, зеатин-О-глюкозид, ізопентеніладенозин та ізопентеніладенін [9]. На початковій стадії розвитку спорофіта, коли стробіли закриті і в них відбувається активне формування спор, відмічено досить високий вміст зеатину і зеатин-О-глюкозиду саме в цьому органі. Високі концентрації зеатину і зеатинрибозиду притаманні також кореневищу і стеблу. Кількість ізопентенільних форм цитокінінів була незначною в усіх досліджених частинах спорофіта на цій стадії розвитку (див. табл. 1).

Коли спорофіти досягають стадії зрілості, відбувається розкриття стробілів і висипання спор, баланс ендогенних цитокінінів дещо змінюється. У стробілах значно зменшується кількість зеатину і зеатин-О-глюкозиду, натомість у 10 разів збільшується концентрація зеатинрибозиду. Як і на початку розвитку, у зрілого спорофіта найбільший сумарний вміст цитокінінів визначено у кореневищі.

На першій стадії розвитку спорофітів можна говорити про наявність акропетального концентраційного градієнта зеатин-О-глюкозиду, тоді як зростання рівня зеатинрибозиду відмічено в базипетальному напрямку. На другій стадії напрямки градієнтів цих цитокінінів змінюються в протилежний бік.

Дослідження молодих літніх вегетативних пагонів *E. arvense* (розмір рослин 18–24 см) показало наявність у них тих самих форм цитокінінів приблизно у таких самих кількостях, що і у весняних спорофітів (табл. 2). Переважали зеатинподібні цитокініни, рівень

Таблиця 1. Вміст цитокінінів у спорофітах *Equisetum arvense* L. на різних етапах розвитку, нг/г сирової речовини

Рослинний матеріал	Z	ZR	iPa	iP	ZG
Стадія I					
Стробіл	83,5 ± 4,0	11,8 ± 0,4	1,7 ± 0,09	10,2 ± 0,5	124,9 ± 5,1
7–13 верхні міжвузля з листковими піхвами	14,5 ± 0,6	72,1 ± 3,7	0	4,1 ± 0,2	66,4 ± 3,3
1–6 нижні міжвузля з листковими піхвами	57,5 ± 2,5	73,9 ± 3,2	0	7,1 ± 0,3	47,8 ± 2,2
Кореневище	63,4 ± 2,9	86,2 ± 3,9	2,2 ± 0,1	11,9 ± 0,4	23,5 ± 1,6
Стадія II					
Стробіл	12,6 ± 0,5	131,9 ± 5,9	0	7,22 ± 0,3	13,8 ± 0,7
7–13 верхні міжвузля з листковими піхвами	14,8 ± 0,7	35,5 ± 1,6	2,9 ± 0,2	4,0 ± 0,2	17,3 ± 0,8
1–6 нижні міжвузля з листковими піхвами	15,7 ± 0,7	14,6 ± 0,7	36,5 ± 1,7	7,8 ± 0,3	40,6 ± 2,0
Кореневище	82,6 ± 4,0	16,1 ± 0,7	19,7 ± 0,9	17,9 ± 0,8	37,3 ± 1,8

Примітка. Z — зеатин, ZR — зеатинрибозид, iPa — ізопентеніладенозин, iP — ізопентеніладенін, ZG — зеатин-О-глюкозид.

ізопентенільних форм був невисоким. Значний сумарний рівень цитокінінів був притаманний кореневищам. Надземна частина молодих рослин характеризувалася накопиченням кон'югованої форми цитокінінів — зеатин-О-глюкозиду. У вегетативних пагонах, які досягли розміру 33 см, вміст цитокінінів був істотно нижчим (у десятки разів), ніж на початку розвитку. У зрілих пагонах (40 см) рівень цитокінінів був вельми незначним, за винятком кореневища, де накопичувалися ізопентенільні форми. У вегетативних пагонах концентраційних градієнтів по довжині рослини не виявлено. Навпаки, рівень цитокінінів у кореневищах і верхній частині пагона був вищим, ніж у нижніх міжвузлях. Це свідчить про те, що верхівки вегетативних пагонів можуть продукувати певну кількість цитокінінів.

Таким чином, вегетативні та генеративні тканини хвоца польового містять цитокініни у кількостях, які порівнянні з вмістом їх у вищих квіткових рослинах [10]. Найвищий сумарний рівень цитокінінів визначено в кореневищі, що свідчить про можливість локалізації їх біосинтезу в цьому органі. Як відомо, коренева система, а особливо кінчики коренів рослин, є одним з місць синтезу цитокінінів. Важливу роль відіграють ці гормони у розвитку й самого кореня [11]. Можна припустити, що функції кореня як продуцента цитокінінів виникли у рослин на початку еволюційного розвитку і збереглися до сьогодні.

У кореневищі визначено найвищий рівень зеатину і зеатинрибозиду. Це вказує на можливість того, що ці форми є первинними продуктами синтезу цитокінінів, що також характерно для більшості вищих судинних рослин [12]. У вегетативних пагонах на стадії зрілості рівень цитокінінів знижується, що свідчить про припинення синтезу цих гормо-

Таблиця 2. Вміст цитокінінів у вегетативних пагонах *Equisetum arvense* L. на різних етапах розвитку, нг/г сирової речовини

Рослинний матеріал	Z	ZR	iPa	iP	ZG
Висота рослин — 18 см					
7–13 верхні міжвузля з гілками	46,1 ± 2,1	25,3 ± 1,2	0	9,8 ± 0,4	116,9 ± 5,8
1–6 нижні міжвузля з гілками	34,3 ± 1,5	20,1 ± 0,9	9,7 ± 0,4	1,1 ± 0,05	92,1 ± 4,7
Кореневище	72,4 ± 0,7	56,2 ± 0,7	8,6 ± 0,4	4,5 ± 0,2	51,4 ± 2,4
Висота рослин 21 см					
7–13 верхні міжвузля з гілками	9,8 ± 0,4	71,4 ± 2,9	23,7 ± 1,7	7,3 ± 0,3	48,6 ± 2,3
1–6 нижні міжвузля з гілками	12,5 ± 0,6	29,7 ± 1,4	10,0 ± 0,4	10,8 ± 0,5	102,9 ± 4,9
Кореневище	59,8 ± 2,7	21,3 ± 1,1	7,6 ± 0,3	12,1 ± 0,6	96,7 ± 4,7
Висота рослин 24 см					
7–13 верхні міжвузля з гілками	28,2 ± 1,3	80,5 ± 3,9	11,5 ± 0,4	5,8 ± 0,2	214,2 ± 10,7
1–6 нижні міжвузля з гілками	31,5 ± 1,4	14,4 ± 0,7	21,8 ± 1,0	12,4 ± 0,4	163,9 ± 8,1
Кореневище	67,8 ± 3,2	32,6 ± 1,5	24,8 ± 1,1	11,1 ± 0,4	79,1 ± 3,7
Висота рослин 33 см					
7–13 верхні міжвузля з гілками	13,5 ± 0,7	2,2 ± 0,1	1,6 ± 0,08	Сліди	0
1–6 нижні міжвузля з гілками	14,7 ± 0,7	0	8,2 ± 0,4	4,0 ± 0,2	0
Кореневище	1,2 ± 0,05	2,4 ± 0,1	7,1 ± 0,3	2,5 ± 0,1	4,5 ± 0,2
Висота рослин 40 см					
7–13 верхні міжвузля з гілками	0	0,7 ± 0,04	3,5 ± 0,2	1,7 ± 0,08	0
1–6 нижні міжвузля з гілками	0	0	2,1 ± 0,1	0,8 ± 0,04	0
Кореневище	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,1	10,8 ± 0,5	44,7 ± 2,2	7,0 ± 0,3

Примітка. Z — зеатин, ZR — зеатинрибозид, iPa — ізопентеніладенозин, iP — ізопентеніладенін, ZG — зеатин-О-глюкозид.

нів (див. табл. 2). Таким чином, закономірності динаміки активних форм цитокінінів, які спостерігаються в онтогенезі вищих рослин, а саме підвищений їх вміст у молодих тканинах з високим мітотичним індексом і знижений у старіючих, притаманні і хвою польовому.

Слід відзначити наявність досить значного рівня зеатин-О-глюкозиду у молодих активно ростучих спорофітах та вегетативних пагонах. Відомо, що кон'югована із глюкозним залишком форма зеатину є неактивною біологічно, але значно стабільнішою і менш вразливою до дії окиснювальних ферментів сполукою, яка виконує функції запасної форми цитокінінів, здатної у разі необхідності легко гідролізуватися зі звільненням зеатину. У вищих рослин зеатин-О-глюкозид накопичується зазвичай у старіючих тканинах і дозрілому насінні [9]. Як показали наші дослідження, у хвоща польового спостерігається протилежна картина: високі кількості зв'язаної форми зеатину присутні в тканинах ростучих органів на ранніх стадіях розвитку, а у старіючих його вміст дуже незначний. Можна припустити, що молодим пагонам притаманний гіперсинтез цитокінінів і шляхом кон'югації відбувається нейтралізація їх надлишку. Відомо, що катаболізм цитокінінів у рослині визначається експресією двох родин генів — *IPT* та *CKX*, активність яких змінюється протягом онтогенезу рослин, зокрема вона вища в ділянках меристематичного росту [13]. Значно менше відомостей стосовно генів, відповідальних за перетворення кон'югатів цитокінінів. Очевидно, накопичення зеатин-О-глюкозиду в молодих тканинах хвоща є проявом підвищеної експресії генів родини *ZOG*, які кодуєть фермент О-глюкозилтрансферазу, що каталізує утворення О-глюкозидів цитокінінів [14]. Вірогідно, активність цих генів у хвоща польового з віком знижується. Фізіологічне значення таких особливостей метаболізму цитокінінів у *E. arvense*, які відрізняють його від вищих судинних рослин, поки що неможливо пояснити. Враховуючи нещодавнє повідомлення, що оверекспресія гена *ZOG* у кукурудзи призводить до дуже істотної затримки росту рослин і значного зменшення їх розмірів [15], можна дещо спекулятивно припустити, що значне зменшення розмірів рослин хвоща відносно тих, які були їм притаманні у кам'яновугільний період, пов'язане з мутаціями, що привели до домінування гена *ZOG* і, як наслідок, до кон'югації цитокінінів у формі О-глюкозидів та переважання вмісту зв'язаних форм над активними.

Певний інтерес становить розподіл цитокінінів вздовж вертикальної осі *E. arvense*. Якщо у спорофіта простежуються концентраційні градієнти окремих цитокінінів, то для вегетативних пагонів характерна наявність локальних зон синтезу. Вважається, що саме завдяки концентраційному градієнту цитокінінів у рослин відбувається інформаційне сполучення між підземною і надземною частинами рослини, а формування локальних ділянок біосинтезу підвищує надійність функціонування системи цитокінінової регуляції [3]. Отже, у хвоща польового ендокринна (тобто далекодистанційна) дія цитокінінів поєднується з паракринною (тобто локальною у місці їх біосинтезу) лише у вегетативних пагонах, тоді як у спорофітах функціонує лише один, менш надійний, тип регуляції. Вірогідно, що останній поступово замінювався на більш досконалий у процесі еволюційного розвитку рослин.

Таким чином, дослідження цитокінінового статусу різних за функціональним призначенням пагонах хвоща польового показало, що ця давня за походженням рослина має багато ознак, спільних з вищими судинними рослинами. Це якісний склад цитокінінів, динаміка активних форм протягом онтогенезу, наявність локальних місць синтезу цитокінінів. Проте існують і специфічні ознаки, до яких належить підвищений вміст кон'югатів на ранніх стадіях розвитку та різний тип розподілу гормонів вздовж вертикальної осі у вегетативних та генеративних пагонах.

1. Ross J. J., Reid J. B. Evolution of growth-promoting plant hormones // *Functional Plant Biology*. – 2010. – **37**, No 9. – P. 795–805.
2. Hartung W. The evolution of abscisic acid (ABA) and ABA function in lower plants, fungi and lichen // *Ibid.* – 2010. – **37**, No 9. – P. 806–812.
3. Романов Г. А. Как цитокинины действуют на клетку // *Физиология растений*. – 2009. – **56**, № 2. – С. 295–319.
4. Yamane H., Watanabe M., Satoh Y. et al. Identification of cytokinins in two species of Pteridophyte sporophytes // *Plant and Cell Physiol.* – 1983. – **24**, No 6. – P. 1027–1031.
5. Kuriyama A., Takeuchi M., Kawai F., Kanamori M. Roles of inorganic nitrogen in gametophytic growth and in initiation and development of sporophytic shoots of *Equisetum arvense* // *Ibid.* – 1992. – **33**, No 5. – P. 647–650.
6. Kuriyama A., Kawai F., Kanamori M., Dathe W. Inhibitory effect of jasmonic acid on gametophytic growth, initiation and development of sporophytic shoots in *Equisetum arvense* // *J. Plant Physiol.* – 1993. – **141**, No 6. – P. 694–697.
7. Kuriyama A., Maeda M. Direct production of sporophytic plants from spores of *Equisetum arvense* // *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*. – 1999. – **58**, No 1. – P. 77–79.
8. Мусатенко Л. И., Веденичева Н. П., Васюк В. А. и др. Комплекс фитогормонов в проростках различных по устойчивости к повышенным температурам гибридов кукурузы // *Физиология растений*. – 2003. – **50**, № 4. – С. 499–504.
9. Sakakibara H. Cytokinins: activity, biosynthesis and translocation // *Ann. Rev. Plant Biol.* – 2006. – **57**. – P. 431–449.
10. Сытник К. М., Мусатенко Л. И., Васюк В. А. та ін. Гормональний комплекс рослин і грибів. – Київ: ВД “Академперіодика”, 2003. – 186 с.
11. Higuchi M., Pischke M. S., Mahonen A. P. et al. In planta functions of the Arabidopsis receptor family // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 2004. – **10**. – P. 8821–8826.
12. Kamada-Nobusada T., Sakakibara H. Molecular basis for cytokinin biosynthesis // *Phytochemistry*. – 2009. – **70**. – P. 444–449.
13. Perilli S., Moubayidin L., Sabatini S. The molecular basis of cytokinin function // *Current Opinion in Plant Biology*. – 2010. – **13**. – P. 21–26.
14. Martin R. C., Mok M. C., Mok D. W. S. Isolation of a cytokinin gene, *ZOG1*, encoding zeatin *O*-glucosyltransferase from *Phaseolus lunatus* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 1999. – **96**, No 1. – P. 284–289.
15. Rodó A. P., Brugièrè N., Vankova R. et al. Over-expression of a zeatin *O*-glucosylation gene in maize leads to growth retardation and tasselseed formation // *J. Exp. Bot.* – 2008. – **59**, No 10. – P. 2673–2686.

Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 05.06.2013

Н. П. Веденичева, академик НАН України К. М. Сытник

Локализация и динамика цитокининов в различных частях растений *Equisetum arvense* L.

Изучено распределение цитокининов в органах спорофитов и вегетативных побегов хвоща полевого на разных стадиях развития. Показано, что это древнее по происхождению растение имеет много признаков сходства с высшими сосудистыми растениями, к которым относятся качественный состав цитокининов, динамика их свободных форм на протяжении онтогенеза, наличие локальных мест синтеза цитокининов. К специфическим признакам относятся повышенное содержание конъюгатов на ранних стадиях развития и различный тип распределения гормонов вдоль вертикальной оси вегетативных и генеративных побегов.

N. P. Vedenicheva, Academician of the NAS of Ukraine K. M. Sytnik

Localization and dynamics of cytokinins in different parts of *Equisetum arvense* L.

The distribution of cytokinins in organs of Equisetum arvense L. sporophytes and vegetative shoots at different developmental stages is studied. There are some similarities in the cytokinin status between this ancient plant and higher vascular plants, namely the qualitative composition of cytokinins, dynamics of free forms during ontogenesis, and presence of the local places of cytokinin biosynthesis. The specificity of E. arvense includes a higher conjugates content at earlier developmental stages and different types of cytokinin distributions along the vertical axis of vegetative and generative shoots.

С. Я. Коць, Д. А. Кірізій, Л. І. Веселовська

Інтенсивність фотосинтезу симбіотичних систем соя — *Bradyrhizobium japonicum* за дії екзогенного лектину

(Представлено академіком НАН України В. В. Моргуном)

Досліджено вплив різних варіантів застосування екзогенного лектину насіння сої на інтенсивність фотосинтезу та зернову продуктивність сої. Відзначено тісну кореляцію зернової продуктивності рослин із інтенсивністю фотосинтезу та азотфіксації. Виявлено стимуляцію інтенсивності фотосинтезу рослин сої при інокуляції ризобіями, попередньо проінкубованими з гомологічним лектином. Висунуто припущення, що отриманий ефект обумовлений сигнальним впливом на ризобії лектину, який підвищує їх нодуляційну активність і пов'язану із цим здатність продукувати фізіологічно активні сполуки.

За сучасними уявленнями лектини відіграють важливу роль у формуванні симбіозу між бобовими рослинами та бульбочковими бактеріями. У складі рослинних ексудатів вони виступають як сигнали для бульбочкових бактерій, що колонізують ризосферу та ризоплану. За їх допомогою відбувається зв'язування ризобій, що сприяє агрегації бактерій у ризосфері рослин і, як наслідок, утворенню бульбочок, у яких відновлюється азот [1, 2].

Дія лектину може бути пов'язана як із посиленням симбіотичних властивостей бульбочкових бактерій, так і з прямим впливом його на ростові процеси рослин [3]. Відомо, що в бактеріальних клітинах лектини здатні посилювати синтез білків (у тому числі й нітрогенази) і продукування індолілоцтової кислоти (ІОК) [4], стимулювати дихання [5], а також впливати на внутрішньоклітинні процеси репарації та реплікації [6]. Наявні в літературі дані свідчать про специфічність і неоднозначність модулюючого впливу лектину на бульбочкові бактерії. Це дає підґрунтя розглядати гомологічний лектин не тільки як рецепторну або сигнальну молекулу на початкових етапах формування симбіозу, але й як молекулярний сигнал, який змінює метаболізм ризобій, що істотно відображається на їх симбіотичних властивостях, а відтак і на фізіологічному стані рослини.

Мета нашого дослідження полягала у з'ясуванні впливу екзогенного гомологічного лектину за умов передпосівної обробки насіння або ризобій на інтенсивність фотосинтезу і продуктивність рослин сої, інокульованої бульбочковими бактеріями.

Матеріали та методи. Об'єктами дослідження були симбіотичні системи, створені за участю рослин сої (*Glycine max* (L.) Merr.) сорту Васильківська та бульбочкових бактерій *Bradyrhizobium japonicum* штаму 6436 (активний, виробничий штам-стандарт) і штаму 604к (неактивний, проте здатний утворювати бульбочки) із музейної колекції азотфіксувальних мікроорганізмів відділу симбіотичної азотфіксації Інституту фізіології рослин і генетики НАН України.

Перед посівом насіння стерилізували 70%-м розчином етанолу і промивали проточною водою. За контроль брали варіант із інокуляцією насіння ризобіями, без використання лектину. Тривалість інокуляції насіння бактеріальною суспензією (10^8 кл/мл) становила 1 год. Було досліджено два способи використання лектину: обробка насіння та обробка ризобій.

Насіння або ризобії (у відповідних варіантах) перед інокуляцією інкубували з розчином комерційного лектину насіння сої (“Лектинотест”, Львів) у концентрації 100 мкг/мл протягом 20 год (у контрольних варіантах замість лектину використовували воду). Культуру повільнорослих бульбочкових бактерій вирощували на твердому манітно-дріжджовому середовищі протягом 7 діб при 26–28 °С до початку стаціонарної фази росту.

Рослини вирощували у 16-кілограмових посудинах Вагнера в піщаній культурі із внесенням поживної суміші Гельрігеля з 0,25 норми азоту за умов природного освітлення, оптимального (60% ПВ) та недостатнього (30% ПВ) водозабезпечення. Вологість субстрату підтримували гравіметричним методом. Посуху створювали протягом двох тижнів, починаючи з фази трьох справжніх листків, після чого полив відновлювали до 60% ПВ. Усього було досліджено вісім варіантів: 1 — інокуляція насіння штамом 6346 без обробки лектином, 60% ПВ; 2 — те саме, 30% ПВ; 3 — те саме зі штамом 604к, 30% ПВ; 4 — інкубація насіння з лектином, а потім інокуляція штамом 6346, 60% ПВ; 5 — те саме, 30% ПВ; 6 — інокуляція насіння ризобіями штаму 6346, попередньо проінкубованими з лектином, 60% ПВ; 7 — те саме, 30% ПВ; 8 — те саме зі штамом 604к, 30% ПВ.

Відбір зразків проводили у фази трьох справжніх листків та цвітіння. Нітрогеназну активність бульбочок визначали ацетиленовим методом [7] на газовому хроматографі “Agilent GC system 6850” (США), нодуляційну активність ризобій — за кількістю бульбочок на коренях рослини. Наприкінці вегетації визначали насінневу продуктивність рослин сої.

Інтенсивність фотосинтезу визначали у контрольованих умовах за допомогою оптико-акустичного інфрачервоного газоаналізатора ГІАМ-5 М (Росія), включеного за диференціальною схемою. Для вимірювань використовували середню частку невідокремленого від рослини третього зверху листка, яку розміщували в термостатованій камері. Листок освітлювали лампою КГ-2000 через водяний фільтр. Щільність потоку фотосинтетично активної радіації у камері становила 400 Вт/м², температура — 25 °С. Через камеру продували повітря із природною концентрацією СО₂ зі швидкістю 1 л/хв. Інтенсивність поглинання СО₂ на світлі вимірювали через 30–40 хв після розміщення листка у камері, при досягненні стаціонарного рівня. Розрахунки проводили за загальноприйнятою методикою [8].

Результати та їх обговорення. Застосована схема проведення дослідів, а саме — використання для інокуляції штамів ризобій, контрастних за активністю, а також вплив стресора у вигляді посухи, дала змогу отримати досить широкий діапазон варіювання показників інтенсивності фотосинтезу листків. Як було показано раніше, ці чинники істотно впливають на активність фотосинтетичного апарату сої [9], яка в першу чергу залежить від забезпеченості рослин азотом, а також від їх водного режиму. Результати наших дослідів підтвердили цю закономірність. Для всього масиву отриманих даних встановлено досить тісний позитивний зв’язок між інтенсивністю азотфіксації та фотосинтезом листків сої як у фазу трьох справжніх листків ($R^2 = 0,66$), так і цвітіння ($R^2 = 0,82$) (рис. 1, суцільна лінія). Разом із тим детальніший аналіз отриманих залежностей виявив, що через сукупність всіх експериментальних точок можна провести ще дві лінії тренду, показники достовірності апроксимації для яких більші за загальний (див. рис. 1). Розташована нижче від загальної лінія апроксимує точки, що відповідають контрольним варіантам та тим, коли лектином обробляли насіння ($R^2 = 0,96$ для обох досліджених фаз розвитку). Розташована вище від загальної лінія апроксимує варіанти, коли з лектином попередньо інкубували ризобії ($R^2 = 0,78$ і $R^2 = 0,88$ відповідно для фази трьох справжніх листків і цвітіння).

Така диференціація варіантів свідчить про те, що інтенсивність фотосинтезу листків залежала не тільки від нітрогеназної активності бульбочок, але й від способу застосування

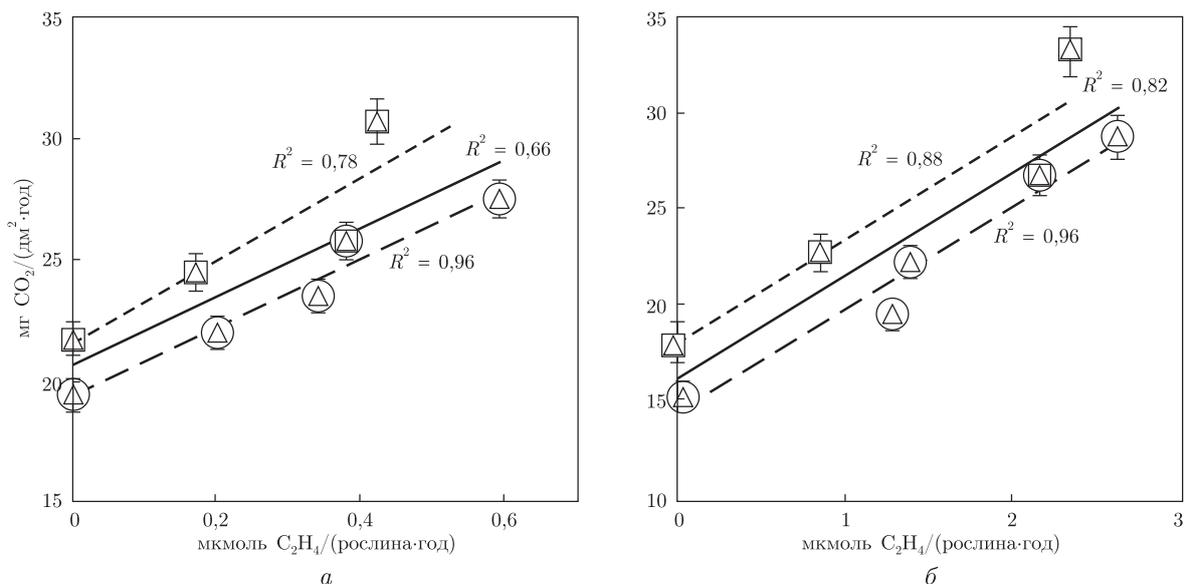


Рис. 1. Залежність між нітрогеназною активністю бульбочок та інтенсивністю фотосинтезу листків сої у фазу трьох справжніх листків (а) і цвітіння (б). Прямокутниками позначено варіанти з інокуляцією насіння ризобіями, попередньо проінкубованими з лектином

лектину. При цьому попередня інкубація ризобій із лектином чинила додатковий стимулювальний ефект на інтенсивність фотосинтетичної асиміляції CO₂ порівняно з підвищенням власне нітрогеназної активності. Це добре видно з рис. 1: якщо взяти будь-яке фіксоване значення нітрогеназної активності, то відповідна для нього точка перетину з лінією тренду, що апроксимує варіанти з обробкою лектином ризобій, буде знаходитись у середньому на 15% вище, ніж для лінії, що апроксимує варіанти з обробкою лектином насіння. Стимуляція інтенсивності фотосинтезу спостерігалася навіть у варіанті з інокуляцією неактивним штамом, але попередньо проінкубованим із лектином (нульове значення нітрогеназної активності). Тобто природа цього ефекту інша, ніж поліпшення забезпечення фотосинтетичного апарату азотом.

Аналогічний ефект стимуляції інтенсивності фотосинтезу листків рослин сої, інокульованих попередньо проінкубованими з гомологічним лектином ризобіями, порівняно зі звичайною інокуляцією необробленими бактеріями, спостерігався і в дослідях, проведених раніше [9]. Тоді ми пояснили це явище підвищенням нітрогеназної активності (яке дійсно відбувалося в цих варіантах), але зазначили, що ризобії чинять додатковий вплив на фотосинтетичний апарат рослини крім прямого забезпечення його азотом, оскільки інтенсивність фотосинтезу інокульованих рослин на стартовій дозі (0,25 норми) мінерального азоту була вищою, ніж у неінокульованих, що росли за умов повної норми мінерального азоту. Але в тих дослідях не було варіанта із обробкою лектином насіння, що, як виявилось, стимулює нітрогеназну активність ще сильніше, ніж обробка лектином ризобій. До того ж раніше застосована для обробки ризобій концентрація лектину була значно нижчою.

Отже, підвищення інтенсивності фотосинтезу у варіантах обробки лектином ризобій не можна пояснити збільшенням нітрогеназної активності. Очевидно, тут проявляється інший аспект стимулювального впливу ризобій на життєдіяльність рослинного організму. Відомо, що азотфіксувальні бактерії, як вільноіснуючі, так і симбіотрофні, здатні продукувати фі-

зіологічно активні речовини фітогормональної природи, зокрема цитокініни [10, 11]. Останні відіграють важливу роль при становленні симбіотичних взаємовідносин між мікро- та макросимбіонтами. Цитокініни беруть участь у процесі утворення і росту корневих бульбочок через активацію поділу корових клітин кореня, а також регуляцію експресії низки генів ранньої нодуляції [12]. Показано, що інокуляція насіння сої азотфіксувальними бактеріями супроводжується збільшенням вмісту цитокінінів як у коренях, так і в корневих бульбочках на початкових етапах формування і функціонування бобово-ризобіального симбіозу [13]. Проте у бульбочках, що вже сформувалися, виявлено негативний зв'язок між вмістом зеатинрибозиду та азотфіксувальною активністю, що й не дивно, оскільки вони вже не потребують стимуляції поділу клітин та експресії Nod-факторів.

Рослинні лектини, як зазначено вище, також відіграють важливу роль у формуванні симбіозу. Вони виступають як сигнальні молекули для бульбочкових бактерій, активують нодуляційні процеси [3]. Результати наших дослідів свідчать про те, що інкубація ризобій із лектином стимулювала їх нодуляційну активність. Так, найбільша кількість бульбочок утворювалася саме у варіанті з попередньою інкубацією ризобій при нормальному водозабезпеченні порівняно з контрольним варіантом та обробкою лектином насіння. Наприклад, у фазу формування бобів середня кількість бульбочок на рослині при інокуляції штамом 634б становила відповідно 67, 56 і 33 шт., при інокуляції штамом 604к — 397 і 244 шт.

Спираючись на ці факти, можна припустити, що інкубація ризобій із лектином стимулювала утворення ними фізіологічно активних речовин із цитокініноюю активністю як при формуванні симбіотичного апарату, так і в процесі його подальшого функціонування. Утворені в коренях і бульбочках цитокініни, як це звичайно відбувається у рослині, транспортувалися в надземну частину, в тому числі і до листків. Ну а стимулювальний вплив цитокінінів на фотосинтез добре відомий, зокрема і за стресових умов [14]. Разом із тим нітрогеназна активність симбіотичного апарату при інкубації ризобій із лектином була меншою, ніж при обробці ним насіння, що добре узгоджується із згаданим негативним зв'язком між вмістом цитокінінів та інтенсивністю фіксації атмосферного азоту [13].

Зернова продуктивність рослин тісно корелювала як із нітрогеназною активністю, так і з інтенсивністю фотосинтезу (рис. 2). Найвищим цей показник був у варіанті з інокуляцією насіння ризобіями штаму 634б, попередньо проінкубованими з лектином, при оптимальному водозабезпеченні, найнижчим — у варіантах з інокуляцією неактивним штамом 604к. Слід відзначити, що в останньому випадку, незважаючи на повну відсутність можливості фіксувати атмосферний азот, рослинам вистачило стартової дози мінерального азоту, щоб утворити певну кількість насіння, хоча їх маса була на порядок меншою, ніж при інокуляції активним штамом.

Водночас лінія тренду залежності зернової продуктивності від інтенсивності фотосинтезу перетинає вісь абсцис досить далеко від нульової позначки. Тобто при інтенсивності фотосинтезу, нижчій за певну межу, забезпеченість рослини асимілятами падає настільки, що вона не в змозі утворити насіння. У наших дослідів ця межа становила близько $15 \text{ мг CO}_2 / (\text{дм}^2 \cdot \text{год})$ у фазу цвітіння, однак насправді асиміляція CO_2 цілою рослиною була ще меншою. За умов нестачі азоту площа асиміляційної поверхні рослини різко скорочується внаслідок прискореного відмирання листків нижніх ярусів, що супроводжується реутилізацією азоту до верхніх, більш молодих листків. Оскільки вимірювання інтенсивності фотосинтезу ми проводили на третьому зверху листку, його забезпеченість азотом була вища за середню, але це не вирішувало проблему нестачі асимілятів для цілої рослини.

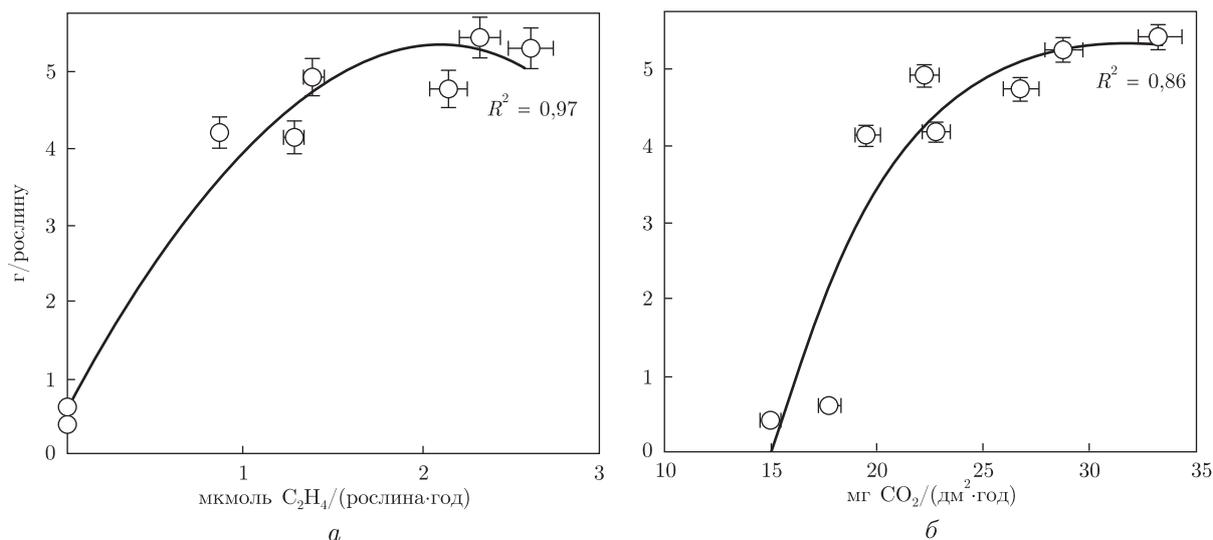


Рис. 2. Зв'язок нітрогеназної активності бульбочок (а) та інтенсивності фотосинтезу листків (б) із зерною продуктивністю рослин сої

Таким чином, нами вперше виявлено ефект стимуляції інтенсивності фотосинтезу рослин сої при інокуляції ризобіями, попередньо проінкубованими з гомологічним лектином, порівняно з просто інокуляцією або обробкою лектином насіння. Очевидно цей ефект зумовлений сигнальним впливом лектину на ризобії, який підвищує їх нодуляційну активність і пов'язану із цим здатність продукувати фізіологічно активні сполуки, що стимулюють поділ клітин, зокрема цитокініни. Останні транспортуються до листків і чинять позитивний вплив на функціонування фотосинтетичного апарату.

1. Мельникова Н. Н., Ковальчук Н. В., Коць С. Я., Мусатенко Л. И. Влияние лектинов семян сои на формирование и функционирование бобово-ризобияльного симбиоза // Физиология и биохимия культ. растений. – 2009. – **41**, № 5. – С. 439–446.
2. Lodeiro A. R., Lopez-Garsia S. L., Vazquez T. E. E., Favelukes G. Stimulation of adhesiveness, infectivity, and competitiveness for nodulation of *Bradyrhizobium japonicum* by its pretreatment with soybean seed lectin // FEMS Microbiol. Lett. – 2000. – **188**. – P. 177–184.
3. Коць С. Я., Маменко П. М., Маліченко С. М. Структурні особливості та біологічні функції лектинів бобових // Физиология и биохимия культ. растений. – 2008. – **40**, № 2. – С. 111–125.
4. Антоноук Л. П., Игнатов В. В. О роли агглютинаина зародыша пшеницы в растительно-бактериальном взаимодействии: гипотеза и экспериментальные данные в ее поддержку // Физиология растений. – 2001. – **48**, № 3. – С. 427–433.
5. Martinez C. R., Albertini A. V. P., Figueiredo M. B. V. et al. Respiratory stimulus in *Rhizobium* sp. by legume lectins // World J. Microbiol. and Biotechnol. – 2004. – **20**, No 1. – P. 77–83.
6. Kijne J. W., Bauchrowitz M. A., Diaz C. L. Root lectins and *Rhizobia* // Plant Physiol. – 1997. – **45**. – P. 868–873.
7. Hardy R. W. F., Holsten R. D., Jackson E. K., Burns R. C. The acetylene-ethylene assay for N₂ fixation: laboratory and field evaluation // Plant Physiol. – 1968. – **43**. – P. 185–1207.
8. Фотосинтез и биопродуктивность: методы определения / Под ред. А. Т. Мокроносова, А. Г. Ковалева. – Москва: Агропромиздат, 1989. – 460 с.
9. Коць С. Я., Моргул В. В., Патыка В. Ф. и др. Биологическая фиксация азота. Бобово-ризобияльный симбиоз. Т. 2. – Киев: Логос, 2011. – 523 с.
10. Волкогон В. В., Волкогон М. В., Дімова С. Б. Рістстимулювальні мікроорганізми / Експериментальна ґрунтова мікробіологія. – Київ: Аграрна наука, 2010. – С. 383–416.

11. *Boiero L., Perrig D., Masciarelli O. et al.* Phytohormone production by three strains of *Bradyrhizobium japonicum* and possible physiological and technological implications // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2007. – **74**, No 4. – P. 874–880.
12. *Bauer P., Ratet P., Crespi M. D. et al.* Nod-factors and cytokinins induce similar cortical cell divisions, amiloplast deposition and MsENOD12A expression patterns in alfalfa roots // *Plant J.* – 1996. – **10**. – P. 91–105.
13. *Грищук О. О., Коць С. Я., Волкогон М. В.* Динаміка вмісту фітогормонів цитокінінової природи у коренях і бульбочках сої на ранніх етапах формування бобово-ризобіального симбіозу // *Физиология и биохимия культ. растений.* – 2013. – **45**, № 1. – С. 20–28.
14. *Кулаева О. Н., Кузнецов В. В.* Новейшие достижения и перспективы в области изучения цитокининов // *Физиология растений.* – 2002. – **49**, № 4. – С. 626–640.

*Институт фізіології рослин і генетики
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 26.04.2013

С. Я. Коць, Д. А. Киризий, Л. И. Веселовская

Интенсивность фотосинтеза симбиотических систем соя — *Bradyrhizobium japonicum* при действии экзогенного лектина

Исследовано влияние различных вариантов применения экзогенного лектина семян сои на интенсивность фотосинтеза и зерновую продуктивность сои. Отмечена тесная корреляция зерновой продуктивности растений с интенсивностью фотосинтеза и азотфиксации. Обнаружена стимуляция интенсивности фотосинтеза растений сои при инокуляции ризобиями, предварительно проинкубированными с гомологическим лектином. Выдвинуто предположение, что полученный эффект обусловлен сигнальным воздействием на ризобии лектина, который повышает их нодуляционную активность и связанную с этим способность продуцировать физиологически активные соединения.

S. Ya. Kots, D. A. Kiriziy, L. I. Veselovska

The intensity of photosynthesis of the soybean — *Bradyrhizobium japonicum* symbiotic systems under exogenous lectin influence

The influence of different ways of exogenous soybean seed lectin application on the intensity of photosynthesis and the grain productivity of soybean is investigated. The close correlation of the grain productivity of plants with the intensity of photosynthesis and nitrogen fixation is found. It is shown that the inoculation of soybean plants by rhizobia incubated with homologous lectin leads to an increase of the photosynthesis intensity. These results allow suggesting that the given effect is due to the signal influence of lectin on rhizobia, which increases their nodulation activity and the production of physiologically active compounds.



УДК 636.09:[615.244:577.115]

Академік НАН України Д. О. Мельничук, В. А. Грищенко

Комплексна оцінка ефективності ліпосом при отруєнні тварин кадмієм

Із застосуванням методу головних компонент систематизовано та комплексно оцінено молекулярно-біохімічні процеси в організмі щурів при отруєнні їх кадмієм та коригувальні властивості ліпосомальної форми біологічно активної добавки FLP-MD, виготовленої на основі фосфоліпідів молока.

Використання методу головних компонент дає можливість виявити приховані показники (фактори), які відповідають за наявність лінійних статистичних зв'язків (кореляцій) між ними. Крім того, встановлення більш значущих за умов проведення дослідження факторів серед первинно обраних параметрів, а також виявлення статистичного зв'язку визначає обґрунтованість висновків щодо ефективності тих чи інших впливів, у тому числі новостворених лікувальних препаратів, на досліджувану систему (прогнозування розвитку процесу) [1, 2].

Результати досліджень при використанні методу головних компонент (факторів) доцільно наводити в геометричній інтерпретації [3]. Для цього на основі початкової вибірки (статистичного набору отриманих значень показників, класифікованих за відношенням до певної підмножини об'єктів) формується вибіркова кореляційна матриця і будується модель головних компонент. Показники, близькі за сукупністю характеристик, будуть групуватися в побудованому таким чином просторі і утворювати область, яка належить до виділеного класу. Центр ваги кожної такої групи, який називається центроїдом, характеризує середнє значення коефіцієнтів розкладу для об'єктів із подібними характеристиками.

Мета дослідження полягала в проведенні комплексної оцінки ефективності застосування ліпосом на основі фосфоліпідів (ФЛ) молока (БАД FLP-MD) при отруєнні щурів кадмієм за допомогою багатфакторного аналізу. Комплексну оцінку ефективності застосування ліпосом при введенні в організм щурів кадмію проводили за методом головних компонент із використанням біохімічних і біофізичних показників, числові значення яких характеризують функціональний стан організму щурів. Для корекції виявлених змін було застосовано ліпосомальну форму БАД FLP-MD на основі ФЛ молока [1, 2, 5].

При обробці результатів досліджень усі дані попередньо нормували до відповідного значення в контрольній групі, тобто всі змінні для неї мають значення 1,0. Результати при

© Д. О. Мельничук, В. А. Грищенко, 2013

використанні методу головних компонент (факторів) наведено в геометричній інтерпретації [3].

Дослідження проводили на безпородних щурах-самцях масою тіла 180–200 г, яких утримували на стандартному раціоні віварію. Тварин-аналогів розділяли на групи по п'ять особин у кожній: у першій групі знаходились контрольні тварини; у другій — тварини, яким протягом 14 діб перорально вводили кадмію хлорид у дозі 1,0 мг/кг маси тіла, що відповідає 1/50 ЛД₅₀; у третій — тварини, яким вводили 1%-й розчин ліпосомальної форми БАД FLP-MD на основі ФЛ молока в дозі 13,5 мг/кг маси тіла протягом 5 діб, а потім, на тлі застосування біодобавки, вводили кадмію хлорид у дозі 1,0 мг/кг маси тіла (протягом 14 діб). Щурів декапітували після закінчення експерименту. Відразу після забою тварин проводили їх патолого-анатомічний розтин та відбирали біологічний матеріал (кров, зразки печінки та тонкої кишки).

Для аналізу отриманих результатів методом головних компонент використовували 76 біохімічних показників, що характеризують стан клітин печінки, тонкої кишки та крові, які систематизовані у табл. 1. Їх вибір зумовлений тим, що основні шляхи впливу важких металів на організм — це ініціація окисних процесів, пригнічення дихальної активності мітохондрій, структурні зміни клітинних мембран [6].

На першому етапі проводили діагоналізацію повної коваріаційної матриці всіх показників для визначення кількості головних компонент, які відображають стан досліджуваного об'єкта. Аналіз цих результатів свідчить про те, що перша головна компонента (A_1) вичерпує 49%, друга (A_2) — 16%, третя (A_3) — тільки 6% сумарної дисперсії (табл. 2).

Серед досліджених 76 показників основний внесок у розділення на групи виконують 30.

Для компоненти A_1 основні факторні навантаження вносять показники, які характеризують: функціонування системи глутатіону в тканинах печінки, тонкої кишки та сироватці крові; структурний стан внутрішньої мембрани мітохондрій ентероцитів і гепатоцитів, функціонування систем організму (показники сироватки крові), процеси окисного фосфорилування в мітохондріях гепатоцитів та ентероцитів. Для компоненти A_2 основні факторні навантаження вносять показники, які характеризують процеси про-антиоксидантної рівноваги організму, процеси обміну ліпідів (показники сироватки крові та внутрішньої мембрани мітохондрій ентероцитів).

На рис. 1 подано результати групування ознак у просторі проєкцій головних компонент A_1 і A_2 при дії кадмію та корекції виявлених змін за допомогою ліпосомальної форми БАД FLP-MD. Встановлено чітке групування (здорові тварини — контроль; тварини, які вживали кадмію хлорид; тварини, які зазнавали дію кадмію поряд із застосуванням ліпосомальної форми БАД FLP-MD) за проєкціями на перші дві головні компоненти з використанням усіх показників.

За умов надходження кадмію хлориду до організму тварин найбільші зміни спостерігаються за A_1 , а основний внесок у це групування здійснюють перераховані вище показники.

Стан об'єкта досліджень (група тварин, які вживали кадмію хлорид і ліпосомальну форму БАД FLP-MD) наближений до контрольної групи. Однак спостерігаються відмінності за A_1 та A_2 (див. рис. 1). Тобто ліпосомальна форма БАД FLP-MD при введенні в організм тварин виявляє відновлюючий ефект, хоча він не такий чіткий, як при інших клінічних ситуаціях, описаних раніше [5]. Можливо, це пояснюється тим, що в умовах досліду дія кадмію призводить до різнобічних змін у функціонуванні організму. Біохімічні показники сироватки крові — маркери метаболічних порушень і тканинних ушкоджень, свідчать про розвиток патологічних процесів в організмі при дії кадмію. Порушення у функціонуванні

внутрішньої мембрани мітохондрій при дії кадмію, що є проявом його токсичного впливу, пов'язують як з безпосередньою дією на мембрани мітохондрій, що супроводжується вивільненням цитохромоксидази, так і з руйнуванням лізосом і виходом лізосомальних ферментів, які призводять до деградації мембран мітохондрій [6].

БАД FLP-MD у ліпосомальній формі переважно виявляє мембранотропні та антиоксидантні ефекти, про що свідчать результати попередніх досліджень [1, 2]. Крім того, необхідно враховувати, що вибір досліджуваних показників за умов дії кадмію обмежений

Таблиця 1. Біохімічні показники крові та тканин щурів при введенні в їх організм кадмію та при застосуванні ліпосомальної форми БАД FLP-MD

№ п/п	Печінка	№ п/п	Ентероцити тонкої кишки	№ п/п	Сироватка крові
1	ТБК-активні продукти	29	ТБК-активні продукти	57	ТБК-активні продукти
2	СОД	30	СОД	58	СОД
3	Кат	31	Кат	59	Кат
4	ГТ	32	ГТ	60	ГТ
5	ГП	33	ГП	61	ГП
6	ВГЛ	34	ВГЛ	62	ВГЛ
7	ЗЛ	35	ЗЛ	63	Загальний білок
8	ФЛ	36	ФЛ	64	Альбумін
9	ВХС	37	ВХС	65	Сечовина
10	ЕХС	38	ЕХС	66	Креатинін
11	ФХ	39	ФХ	67	Глюкоза
12	ФЕ	40	ФЕ	68	АлАТ
13	СМ	41	СМ	69	АсАТ
14	ФС+ФІ	42	ФС+ФІ	70	ЛФ
15	КЛ	43	КЛ	71	ГГТП
16	F _{АНС}	44	F _{АНС}	72	ТАГ
17	K _{АНС}	45	K _{АНС}	73	ХС
18	N _{АНС}	46	N _{АНС}	74	ЛПДНЩ
19	N ₃₃₅	47	N ₃₃₅	75	ЛПВЩ
20	N ₂₈₀	48	N ₂₈₀	76	ЛПНЩ
21	Триптофанова F	49	Триптофанова F	—	—
22	Частка, доступна гасінню триптофанілів	50	Частка, доступна гасінню триптофанілів	—	—
23	Константа Штерна-Фольмера (K _{SV})	51	Константа Штерна-Фольмера (K _{SV})	—	—
24	НАДН-КоQ-оксидоредуктаза	52	НАДН-КоQ-оксидоредуктаза	—	—
25	Сукцинат-КоQ-оксидоредуктаза	53	Сукцинат-КоQ-оксидоредуктаза	—	—
26	КоQ-цитохром c-оксидоредуктаза	54	КоQ-цитохром c-оксидоредуктаза	—	—
27	Цитохром c-оксидоредуктаза	55	Цитохром c-оксидоредуктаза	—	—
28	H ⁺ -АТФаза	56	H ⁺ -АТФаза	—	—

Таблиця 2. Власні значення коваріаційної матриці досліджуваних змінних при дії кадмію та при застосуванні ліпосомальної форми БАД FLP-MD

Головні компоненти	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
λ	0,49	0,16	0,06	0,05	0,04

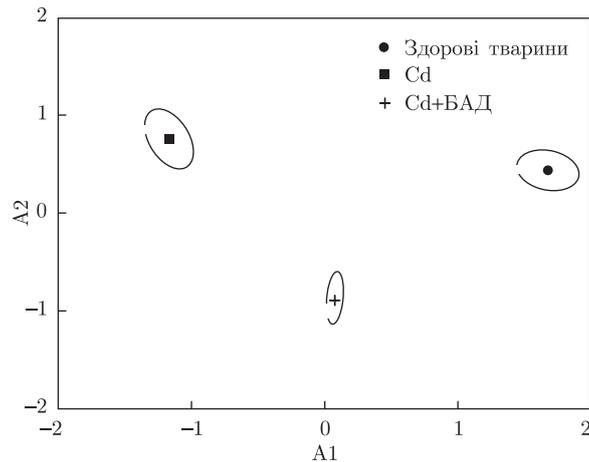


Рис. 1. Групування ознак у просторі проєкції головних компонент A_1 – A_2 при дії кадмію та при застосуванні ліпосомальної форми БАД FLP-MD

постановкою завдання — дослідження тільки мембранотропної дії ліпосом, що не дає повного уявлення про стан організму в цілому.

Отже, використання методу головних компонент дало можливість систематизувати та комплексно оцінити функціональний стан організму при отруєнні тварин кадмієм та ефективність дії ліпосомальної форми БАД FLP-MD за умов отруєння організму тварин сполуками кадмію. Найбільших змін зазнають показники, які характеризують про-антиоксидантну рівновагу та структурно-функціональний стан внутрішньої мембрани мітохондрій гепатоцитів. Введення отруєним тваринам ліпосомальної форми БАД FLP-MD сприяє частковому відновленню функціонального стану клітин печінки та тонкої кишки і поліпшує молекулярно-біохімічні процеси в пошкоджених тканинах.

Таким чином, ліпосомальна форма БАД FLP-MD є перспективним лікувальним засобом при отруєнні тварин кадмієм. У наступних дослідженнях планується використати метод головних компонент для проведення комплексної оцінки лікувального ефекту ліпосомальної форми БАД FLP-MD при дії на організм тварин інших важких металів.

1. Мельничук Д. О., Грищенко В. А., Томчук В. А. та ін. Використання ліпосом на основі фосфоліпідів молока у гепатології // За ред. Д. О. Мельничука. – Київ: НУБіП України, 2010. – 400 с.
2. Литвиненко О., Степанова Л., Грищенко В. та ін. Дослідження дії фосфоліпидовмісної добавки на мембрани гепатоцитів // Вісн. Київ. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Біологія. – 2008. – Вип. 52–53. – С. 10–12.
3. Иберла К. Факторный анализ. – Москва: Мир, 1972. – 316 с.
4. Кучеренко М. Є., Бабенюк Ю. Д., Войціцький В. М. Метод багатфакторного аналізу обробки результатів експерименту // Сучасні методи біохімічних досліджень. – Київ: Фітосоціоцентр, 2001. – С. 134–149.
5. Пат. 86516 Україна, МПК А 61К 35/20 А 23К 1/00. Ветеринарна біологічно активна добавка ліпосомальної форми та спосіб репаративної терапії в гепатології / Д. О. Мельничук, В. А. Грищенко, О. М. Литвиненко; заявник і патентовласник НУБіП України. – № а 200710252; Заявл. 14.09.2007; Опубл. 27.04.2009, Бюл. № 8.
6. Хиженяк С. В. Клітинні механізми токсичності кадмію. – Київ: LAT & K, 2010. – 213 с.

Український навчально-науковий інститут
якості біоресурсів та безпеки життя
Національного університету біоресурсів
і природокористування України, Київ

Надійшло до редакції 14.03.2013

Академик НАН Украины Д. А. Мельничук, В. А. Грищенко

Комплексная оценка эффективности липосом при отравлении животных кадмием

С применением метода главных компонент систематизированы и комплексно оценены молекулярно-биохимические процессы в организме крыс при отравлении их кадмием и корректирующие свойства липосомальной формы биологически активной добавки FLP-MD, изготавливаемой на основе фосфолипидов молока.

Academician of the NAS of Ukraine D. O. Melnychuk, V. A. Grishchenko

Integrated assessment of the efficiency of liposomes at the poisoning of animals by cadmium

Using the method of principal components allowed us to systematize and to do the integrated assessment of molecular and biochemical processes in organism of rats at the poisoning by Cd and corrective properties of the liposomal form of a dietary supplement FLP-MD made from milk phospholipids.

И. В. Семенюта, В. В. Ковалишин, И. Н. Коперник,
А. Н. Василенко, В. В. Прокопенко, В. С. Броварец

Создание QSAR моделей для поиска ингибиторов тубулина

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Описаны новые QSAR модели для поиска ингибиторов тубулина. Точность прогноза для учебных и тестовых выборок составляет $A_c = 0,96 \div 0,97$ и $A_c = 0,95 \div 0,97$ соответственно. Для построения моделей использованы ассоциативные нейронные сети. Оценка качества моделей проведена методами внутренней и внешней проверки. На выборке из 75 новых соединений правильно классифицировано 63% всех веществ, а также 69% активных соединений. С помощью индекса Дайса рассчитана область применения созданных QSAR моделей. Показано, что количество правильно спрогнозированных соединений с $DI 0,6-0,7$ и $\geq 0,7$ составляет 74 и 85% соответственно.

Заболевания онкологического характера являются одной из наиболее острых проблем современной медицины, а в связи с прогнозируемым увеличением числа онкологических заболеваний к 2020 г. возникает необходимость создания новых противоопухолевых препаратов [1].

Значительный прогресс, достигнутый за последние десятилетия в разработке и создании новых противоопухолевых препаратов, нивелируется тем, что подавляющее большинство лекарств, применяемых в медицинской практике, а также находящихся на стадии клинических тестов, обладает общими недостатками, к которым относится низкая селективность биологического действия, что приводит к высокой системной токсичности и снижению терапевтической активности ввиду множественной лекарственной устойчивости опухолевых клеток [2]. Одним из важных направлений в разработке противоопухолевых препаратов является получение новых антимиотических агентов, поскольку ключевая роль митотического веретена в клеточном делении сделала его перспективной мишенью для противоопухолевой химиотерапии [3]. Антимиотические агенты таксол и таксотер относятся к наиболее эффективным препаратам, используемым в современной клинической практике, а ряд антимиотических противоопухолевых препаратов в настоящее время проходят клинические испытания [4]. В связи с этим актуален поиск новых синтетических антимиотических агентов на основе ингибиторов тубулина.

Создание нового лекарственного препарата в настоящее время неразрывно связано с использованием различных математических методов анализа данных, реализованных в форме программного обеспечения, что позволяет создавать прогнозирующие компьютерные модели, которые устанавливают связь между химической структурой и биологической активностью исследуемых соединений (Quantitative Structure — Activity Relationship (QSAR)) [5]. QSAR является важным инструментом для автоматизированного предварительного виртуального скрининга баз данных, разработки комбинаторных библиотек молекулярных фраг-

ментов, позволяет проводить идентификацию и количественное выражение структурных параметров или физико-химических свойств физиологически активных веществ в виде дескрипторов с целью выявления факта влияния каждого из них на биологическую активность. Поэтому применение методов QSAR при создании новых соединений с заданными свойствами позволяет значительно сокращать время и ресурсы, а также осуществлять более целенаправленный синтез соединений, обладающих необходимым заданным комплексом свойств.

Материалы и методы. *Выборка данных.* Мы проанализировали выборку соединений ингибиторов тубулина, воздействующих на динамику клеточных микротрубочек, отобранных из литературных источников и систематизированных в PubChem базе данных [6]. Молекулы ингибиторов смоделировали с помощью программы ChemAxon Standardizer [7], 2D координаты атомов пересчитали заново, ионы и соли удалили из молекулярной структуры, молекулы привели к нейтральной форме и удалили дубликаты. 3D структуры соединений оптимизировали с помощью программы ChemAxon Standardizer и сохранили в SDF формате.

Расчет дескрипторов. Для расчета молекулярных дескрипторов использовали пакет DRAGON [8], который обеспечивает расчет более чем 3200 молекулярных дескрипторов. Каждый дескриптор имеет уникальный код, который позволяет провести его дальнейшую идентификацию. В результате для каждого соединения рассчитали QSAR дескрипторы, такие как гидрофобность, молекулярный объем, количество атомов, количество доноров и акцепторов электронов, количество подвижных связей и другие. Затем первоначальное количество рассчитанных дескрипторов было сокращено. Сначала удаляли дескрипторы, которые имели постоянные значения для всех молекул, затем взаимно коррелированные дескрипторы, т.е. если коэффициент корреляции дескриптора с другими дескрипторами был равен или превышал 0,95, то он удалялся из исходной выборки [8].

Математический аппарат QSAR. Математическим аппаратом QSAR являются методы многомерного статистического анализа данных: линейный и нелинейный регрессионный анализ, дисперсионный анализ, различные методы классификации и распознавания образов, такие как искусственные нейронные сети (ИНС), генетические алгоритмы и др. [5]. Для построения прогнозирующих моделей мы использовали метод ассоциативных нейронных сетей (Associative Neural Networks (ASNN)) [9]. Для выбора наиболее информативных дескрипторов применяли специальные методы анализа информативности дескрипторов [10].

Статистические коэффициенты. Для оценки качества и прогнозирующей способности классификационных моделей [11] использовали такие параметры, как чувствительность (S_n), специфичность (S_p) и общая точность модели (A_c):

$$S_n = \frac{TP}{TP + FN}, \quad (1)$$

$$S_p = \frac{TN}{TN + FP}, \quad (2)$$

$$A_c = \frac{TP + TN}{TP + FN + TN + FP}, \quad (3)$$

где TP — количество активных соединений, предсказанных правильно, т.е. как активные; FP — количество активных соединений, предсказанных неправильно, т.е. как неактивные;

TN — количество неактивных соединений, предсказанных правильно, т.е. как неактивные; FN — количество неактивных соединений, предсказанных неправильно, т.е. как активные.

Методика внешней оценки качества QSAR моделей. Методика внешней оценки качества QSAR моделей состоит в использовании тестовых наборов соединений, которые не участвуют в построении модели. Точность всех индивидуальных моделей оценивали с помощью метода пятиразовой перекрестной проверки [5], который заключается в использовании 20% соединений, случайным образом отобранных в тестовый набор, тогда как оставшиеся 80% соединений из общего набора данных использовались для построения QSAR моделей. Эту процедуру последовательно повторили пять раз, при этом получили пять различных тестовых наборов данных и, соответственно, пять наборов для обучения. Таким образом, для каждого набора данных было создано пять моделей и обобщенный прогноз на основе тестовых наборов данных.

Результаты и обсуждение. На первом этапе для лучшего понимания механизмов, лежащих в основе ингибирующей активности тубулина, был исследован набор данных из более чем 190 000 соединений. Для построения QSAR моделей использовали все активные соединения (1621) — ингибиторы тубулина и такое же количество неактивных соединений. Вначале из всех неактивных соединений с помощью программы Instant Jchem [12] было отобрано 10 000 соединений с индексом Дайса (Dice Index (DI)) [12] 0,5–0,6, 1621 относительно активных соединений, т.е. соединений отличных по своей структуре от активных. Далее из этих 10 000 соединений с помощью метода Kennard–Stone Design (KSD) [13] к имеющимся 1621 активному соединению было отобрано 1623 неактивных соединения.

Для каждого соединения с помощью пакета DRAGON получили 1314 дескрипторов. Для выбора наиболее информативных дескрипторов применяли специальные методы анализа информативности дескрипторов, известные в литературе как “pruning methods” [10]. В результате анализа из 1314 было отобрано 134 наиболее информативных дескриптора. Точность прогноза для наборов обучения была в пределах $A_c = 0,96 \div 0,97$ и $A_c = 0,95 \div 0,97$ для тестовых наборов данных, что свидетельствует о хорошей прогнозирующей способности созданных моделей. Результаты статистического анализа приведены в табл. 1.

Из литературных источников известно, что многие производные оксазола и тиазола проявляют антибактериальную, фунгицидную, а также противораковую активность [14]. Поэтому на втором этапе анализа созданные модели были использованы для предсказания противоопухолевой активности и выяснения механизма действия 75 соединений, состоящих из гетероциклических соединений, синтезированных в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, среди которых большинство — производные тиазола и окса-

Таблица 1. Статистический анализ результатов

Название набора данных	Набор обучения				Тестовый набор			
	Количество молекул	Sn	Sp	Ac	Количество молекул	Sn	Sp	Ac
Набор 1	2595	0,97	0,97	0,97	649	0,95	0,96	0,95
Набор 2	2595	0,96	0,96	0,96	649	0,95	0,96	0,96
Набор 3	2595	0,97	0,96	0,96	649	0,99	0,95	0,97
Набор 4	2595	0,97	0,96	0,97	649	0,95	0,96	0,95
Набор 5	2596	0,97	0,96	0,96	648	0,95	0,95	0,95
Общий набор	—	—	—	—	3244	0,97	0,96	0,96

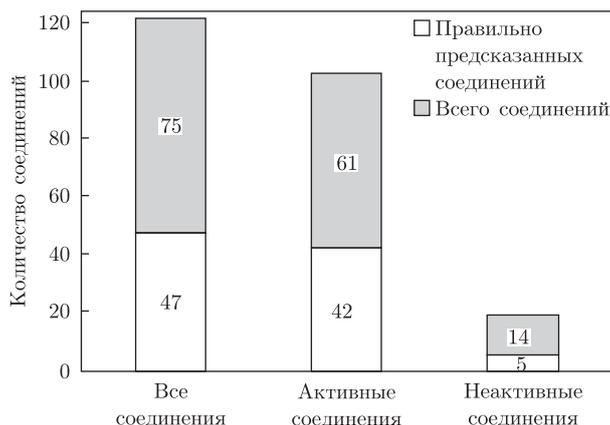


Рис. 1. Результаты прогноза противораковой активности для 75 тестовых соединений

зола. Противораковая активность данных соединений изучалась в рамках международной программы Национального института здоровья США — DTP (Developmental Therapeutic Program) Национального института рака (NCI) [15]. Результаты прогноза противораковой активности представлены на рис. 1. По результатам предсказания противоопухолевой активности следует отметить 63% суммарного прогноза классификационными моделями. Полученные модели корректно предсказали противоопухолевую активность для 47 соединений из 75 в соответствии с результатами биологических испытаний NCI. При этом следует подчеркнуть, что количество правильно классифицированных активных соединений — 42 из 61, а неактивных — 5 из 14. Таким образом, можно предположить, что для большинства активных молекул данной выборки механизм подавления роста опухолей включает связывание соединений с мономерами тубулина и ингибирование веретена деления, что приводит к нарушению механизма клеточного деления раковых клеток.

Для того чтобы избежать некорректных прогнозов, для QSAR моделей определяют область применения (applicability domain (AD)) [5], которую оценивают с помощью различных мер так называемого расстояния до модели, таких как стандартное отклонение ансамбля моделей, корреляция в пространстве моделей или значения индекса Дайса (DI) и др. от тестируемой молекулы до всех молекул в наборе обучения на основе используемого набора дескрипторов. Мы для оценки области применения модели использовали индекс Дайса [5]. С помощью программы Instant Jchem для 75 тестовых соединений был рассчитан индекс Дайса по отношению к набору обучения. Согласно результатам расчета (рис. 2), количество правильно спрогнозированных соединений с индексом Дайса 0,6–0,7 составляет 74%, а для веществ с $DI \geq 0,7$ — 85%. При использовании соединений с $DI \leq 0,6$ количество правильно спрогнозированных соединений снижается до 14%. Данные результаты показывают, что наиболее близкими к набору обучения являются соединения с $DI > 0,6$, поэтому предсказание активности для этих соединений является наиболее точным и реалистичным.

Таким образом, описан ряд новых QSAR моделей с точностью прогноза для учебных выборок $A_c = 0,96 \div 0,97$ и $A_c = 0,95 \div 0,97$ для тестовых наборов. Для построения этих моделей были использованы известные ингибиторы тубулина различных химических классов, что позволяет получать достоверные результаты прогноза для химических веществ различных классов. Высокая прогнозирующая способность полученных классификационных мо-

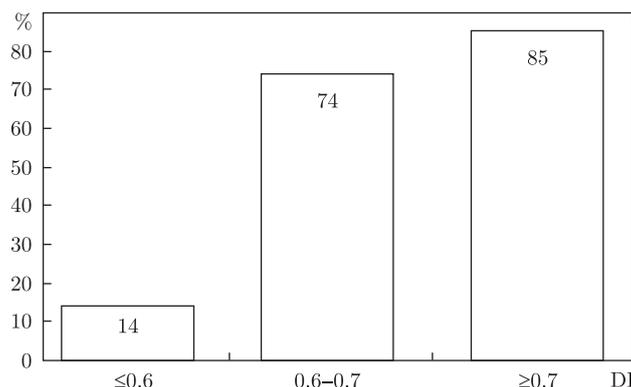


Рис. 2. Процент правильно спрогнозированных соединений в зависимости от индекса Дайса

делей, которая составляет 95–99%, дает возможность с высокой степенью достоверности на начальном этапе исследований определять у веществ активирующую либо ингибирующую направленность действия на белок. На выборке из 75 новых соединений было получено 63% суммарного прогноза, а также 69% правильно классифицированных активных соединений, что говорит о высокой чувствительности созданных моделей к гетероциклическим соединениям классов тиазолов и оксазолов. Также изучена область применения созданных QSAR моделей с помощью индекса Дайса и получены результаты, свидетельствующие о том, что процент правильно спрогнозированных соединений с DI 0,6–0,7 и $\geq 0,7$ составляет 74 и 85% соответственно.

Авторы выражают благодарность за поддержку программе НАТО “Наука ради мира” (NATO Science for Peace) – грант № EAP.SFPP 984401.

1. Mistry M., Parkin D., Ahmad A., Sasiени P. Cancer incidence in the United Kingdom: projections to the year 2030 // *Brit. J. Cancer.* – 2011. – **105.** – P. 1795–1803.
2. Nooter K., Stoter G. Molecular mechanisms of multidrug resistance in cancer chemotherapy // *Pathol. Res. Pract.* – 1996. – **192.** – P. 768–780.
3. Jordan M., Wilson L. Microtubules as a target for anticancer drugs // *Nat. Rev. Cancer.* – 2004. – **4.** – P. 253–265.
4. Wani M. C., Taylor H. L., Wall M. E. et al. Plant antitumor agents. VI. Isolation and structure of taxol, a novel antileukemic and antitumor agent from *Taxus brevifolia* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – **93.** – P. 2325–2327.
5. Sushko I., Novotarskyi S., Körner R., Pandey A., Kovalishyn V., Prokopenko, V., Tetko I. Applicability domain for in silico models to achieve accuracy of experimental measurements // *J. Chemometrics.* – 2010. – **24.** – P. 202–208.
6. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
7. <http://www.chemaxon.com/products/>.
8. http://www.taletе.mi.it/products/dragon_description.htm.
9. Tetko I. V. Neural network studies. 4. Introduction to associative neural network // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2002. – **42.** – P. 717–728.
10. Tetko I., Villa A., Livingstone D. Neural network studies. 2. Variable selection // *Ibid.* – 1996. – **36.** – P. 794–803.
11. Li Q., Lai L. Prediction of potential drug targets based on simple sequence properties // *BMC Bioinformatics.* – 2007. – **8.** – P. 353–363.
12. <http://www.chemaxon.com/products/instant-jchem/>.
13. Kennard R. W., Stone L. A. Computer aided design of experiment // *Technometrics.* – 1969. – **11.** – P. 137–148.

14. Savariz F., Foglio M., de Carvalho J. et al. Synthesis and Evaluation of New β -Carboline-3-(4-benzylidene)-4H-oxazol-5-one Derivatives as Antitumor Agents // *Molecules*. – 2012. – **17**. – P. 6100–6113.
15. <http://dtp.nci.nih.gov/branches/btb/ivclsp.html>.

*Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 23.04.2013

**І. В. Семенюта, В. В. Ковалішин, І. М. Коперник, О. М. Василенко,
В. В. Прокопенко, В. С. Броварець**

Створення QSAR моделей для пошуку інгібіторів тубуліну

Описано нові QSAR моделі для пошуку інгібіторів тубуліну. Точність прогнозу для навчальних та тестових вибірок становить $A_c = 0,96 \div 0,97$ та $A_c = 0,95 \div 0,97$ відповідно. Для побудови моделей використано асоціативні нейронні мережі. Оцінку якості моделей проведено методами внутрішньої і зовнішньої перевірки. На вибірці з 75 нових сполук правильно класифіковано 63% усіх речовин, а також 69% активних сполук. За допомогою індексу Дайса розраховано область застосування створених QSAR моделей. Показано, що кількість правильно спрогнозованих сполук з $DI 0,6-0,7$ і $\geq 0,7$ становить 74 та 85% відповідно.

**I. V. Semenyuta, V. V. Kovalishin, I. N. Kopernik, A. N. Vasilenko,
V. V. Prokopenko, V. S. Brovarets**

Creation of QSAR models to search for inhibitors of tubulin

The study presents new QSAR models to search for tubulin inhibitors. The prediction accuracies for the training and test sets are $A_c = 0.95-0.97$ and $A_c = 0.95-0.97$, accordingly. QSAR methodologies used Associative Neural Networks. The quality of models have been evaluated using both internal and external validation methods. In a sample of 75 new compounds, we correctly classified 63% of all compounds and 69% of active molecules. The applicability domain of QSAR models was evaluated by the Dice index. It is shown that the percentages of correctly predicted compounds with DI equal to $0.6-0.7$ and ≥ 0.7 are 74 and 85%, respectively.



УДК 612.815+616-001.08

И. И. Лановенко, Е. В. Аверьянов, П. В. Ющенко, В. И. Семеняка

Реактивность сердечно-сосудистой системы у больных гемофилией в стабильный период

(Представлено академиком НАН Украины А. А. Мойбенко)

У больных гемофилией в стабильный период выявлены артериальная гипертензия и различная реактивность кардиального и гемодинамического компонентов сердечно-сосудистой системы (ССС). У 31,3% больных определяется нормодинамический режим системной гемодинамики (сердечный индекс (СИ) от 2,45 до 3,50 л/(м² · мин)); у 22,9% — гиподинамический (СИ ниже 1,90 л/(м² · мин)); у 25,0% — относительно гипо- и нормодинамический режимы (СИ от 1,90 до 2,45 л/(м² · мин)); у 20,8% — гипердинамический режим (СИ более 3,50 л/(м² · мин)). Гиподинамический режим гемодинамики характеризуется неэффективностью инотропного и хронотропного механизмов сердца, формирует гипоксию циркуляторного типа и является неблагоприятной формой реактивности ССС. Обоснована необходимость диспансерного кардиологического сопровождения больных гемофилией.

Коагулопатии, вследствие значительной распространенности, сложности и недостаточной эффективности лечения, составляют глобальную медицинскую и социальную проблему. В основе коагулопатий лежат нарушения свертывания крови, вызванные дефицитом, избыточной активацией или угнетением плазменных факторов свертывания наследственного или приобретенного генеза, для которых характерна повышенная кровоточивость (гематомы, гемартрозы, послеоперационные кровотечения и др.) [1, 2]. Острые кровотечения, тяжелые кровопотери остаются актуальной проблемой как для хирургии в частности, так и для медицины в целом. Во время травматичных операций нередко нарушается баланс между системами свертывания и фибринолиза даже у больных без врожденной патологии гемостаза, что может осложниться кровотечением. Поэтому контроль системы гемостаза — важнейшее условие обеспечения хирургического лечения, особенно в послеоперационный период [3].

Гемофилия является наиболее тяжелой формой наследственных коагулопатий; характеризуется частыми спонтанными и посттравматическими геморрагиями, ранней инвалидизацией больных, сложностью оказания специализированной медицинской помощи [4–8]. Соз-

© И. И. Лановенко, Е. В. Аверьянов, П. В. Ющенко, В. И. Семеняка, 2013

дание высокоочищенных препаратов факторов свертывания значительно повысило эффективность лечения больных гемофилией, но проведение заместительной терапии не решает в полной мере проблему профилактики интра- и послеоперационных кровопотерь, является фактором риска развития вторичных нарушений гемостаза и трансформации гемофилии в иммунную форму [8, 9].

В гемостазиологических исследованиях изучены клинико-гематологические и биохимические показатели, определены молекулярные и генетические маркеры распространенных гемостазиопатий, рассмотрены патогенетические механизмы тромбгеморрагических осложнений, обоснованы принципы их профилактики и лечения. Наибольшее внимание уделяется созданию программ эффективной профилактической помощи, в частности разработке препаратов и методов, предотвращающих возникновение ингибиторных форм заболеваний. Несмотря на достижения в изучении физиологии, биохимии и патологии системы гемостаза, медикаментозные механизмы влияния на эти процессы не разработаны [1, 4, 8, 9].

По нашему мнению, для решения этой проблемы необходимо детальное изучение неспецифической (общей) реактивности больных коагулопатиями: функционального и метаболического гомеостаза, кислородного баланса, функционального состояния кислород-транспортной системы (КТС) [10]. Сердечно-сосудистая система (ССС) является гемодинамическим компонентом КТС, ее реактивность определяет кислородзависимые реакции патогенеза и адаптации при геморрагиях и реконвалесценции [11, 12]. Однако гипоксический синдром, генез и патофизиология гипоксии при коагулопатиях до настоящего времени не исследованы. В аспекте саногенеза именно адаптация человека к гипоксии определяет его возможность к выживанию и выздоровлению. Молекулярные мессенджеры адаптации к гипоксии — главный фактор роста для эритроидных клеток эритропоэтин (ЕРО) и универсальный регулятор клеточных функций оксид азота (NO) — вместе с тем обладают полипротекторными свойствами [10, 13–15]. Изучение природы гемостазиопатий с позиций адаптации к гипоксии формирует новое актуальное и перспективное направление научных исследований в гемостазиологии.

Учитывая вышеизложенное, для исследования коагулопатий нами предложена методология, которая сочетает изучение у больных коагулопатиями функционального состояния систем гемостаза и кислородного транспорта, т.е. специфической и неспецифической (общей) реактивности.

Цель работы состоит в клинико-физиологической оценке реактивности ССС у больных гемофилией в стабильный период по данным изучения системной гемодинамики и кардиогемодинамики.

Проведены комплексные клинические, гематологические и клинико-физиологические исследования. Обследовано 48 больных гемофилией — лиц мужского пола в возрасте от 18 до 52 лет, массой тела ($70,7 \pm 5,61$) кг, которые находились в стабильном состоянии, т.е. в период, непосредственно не связанный с эпизодами геморрагий или осложнений. Контингент больных составляли пациенты консультативной поликлиники и отделения хирургической гематологии и гемостазиологии ГУ «Институт гематологии и трансфузиологии НАМН Украины» на базе клинической больницы № 9 во время проведения диагностики, диспансерного наблюдения или после лечения. Больные обследовались в стабильный период, по меньшей мере, через две недели после проведения курса патогенетической терапии или профилактического приема препаратов дефицитных факторов; некоторые больные обследовались несколько раз. Контрольную группу составили 20 практически здоровых людей мужского пола (студенты медуниверситета и доноры крови) в возрасте от 18 до

49 лет, массой тела ($69,4 \pm 4,42$) кг. Обследования проводили в условиях физиологического покоя.

При общем клиническом и гематологическом обследовании больных и контрольных испытуемых определяли общее состояние, клинический статус, гематологические и биохимические показатели крови.

Определяли показатели периферического эритрона: количество эритроцитов — Эр, $\times 10^{12}/л$, Т/л; концентрацию общего гемоглобина — Нб, г/л; цветовой показатель — ЦП, отн. ед.; среднее содержание гемоглобина в эритроците — ССГ, пг; гематокритную величину — Гт, %.

Для характеристики системы гемостаза определяли показатели: время свертывания крови — СК, с; количество тромбоцитов — Тр, $\times 10^9/л$, Г/л; протромбиновое время — ПВ, с; протромбиновый индекс — ПИ, %; активированное парциальное тромбопластиновое время — АПТВ, с; активность основных факторов коагуляционного гемостаза — Ф VIII, Ф IX, Ф V, Ф VII, %; активность антитромбина III — Ат III, %; содержание фибриногена — Фбр, г/л; агрегацию тромбоцитов — АТ, %; параметры аутокоагуляционного теста — АКТ.

Оценка неспецифической (общей) реактивности больных гемофилией базировалась на изучении функционального состояния и реактивности ССС и включала измерение и определение показателей системной (общей) гемодинамики и кардиогемодинамики.

Основные показатели системной гемодинамики и кардиогемодинамики: артериальное давление систолическое, диастолическое и среднее — АДс, АДд, САД, мм рт. ст.; частота сердечных сокращений (пульса) — ЧСС, $мин^{-1}$; минутный объем крови — МОК, л/мин; ударный объем крови — УОК, мл; сердечный индекс — СИ, $л/(м^2 \cdot мин)$; ударный (систолический) индекс — УИ, $мл/м^2$; рабочий индекс левого желудочка сердца — РИЛЖ, $Дж/(м^2 \cdot мин)$; рабочий ударный индекс левого желудочка сердца — РУИЛЖ, $Дж/м^2$; общее периферическое сосудистое сопротивление — ОПС, $кПа \cdot мин/л$; конечнодиастолический объем левого желудочка сердца — КДО, мл; конечносистолический объем левого желудочка сердца — КСО, мл; фракция выброса левого желудочка сердца — ФВ, %.

Клинический статус больных, гематологические, гемостазиологические и биохимические показатели крови и функционального состояния ССС определяли стандартными методами [2, 5, 11]. Для анализов использовали венозную кровь. Измерения проводили с использованием гематологического анализатора “Sysmex KX-21N”, коагулометра “Behnk Elektronik SM4”, ультразвукового диагностического комплекса “ULTIMA PA”. Результаты исследований обработаны методами математической статистики с помощью компьютерных прикладных программ [6, 8].

Результаты исследования показали, что, с учетом морбидного статуса, общее состояние больных было удовлетворительным, физиологические отправления можно было оценить как относительно нормальные. У всех больных наблюдались артропатии различной степени выраженности, с эпизодами артралгий, вследствие чего развивался синдром общей гиподинамии. При оценке качества жизни отмечены явления психоэмоциональной неустойчивости, а в некоторых случаях — и психогенного стресса, что объясняется социальной депривацией и снижением профессиональной реализации относительно запросов. Гематологические и биохимические исследования крови выявили усиление активности периферического эритрона (увеличение показателя Эр на 14,21%; Нб на 12,60%; Гт на 10,09%; $P < 0,05$), однако в целом сохранялся нормальный метаболический гомеостаз.

Функциональное состояние системы гемостаза больных характеризовалось снижением активности дефицитного фактора (в 33,4 раза) и показателей АПТВ и максимальной актив-

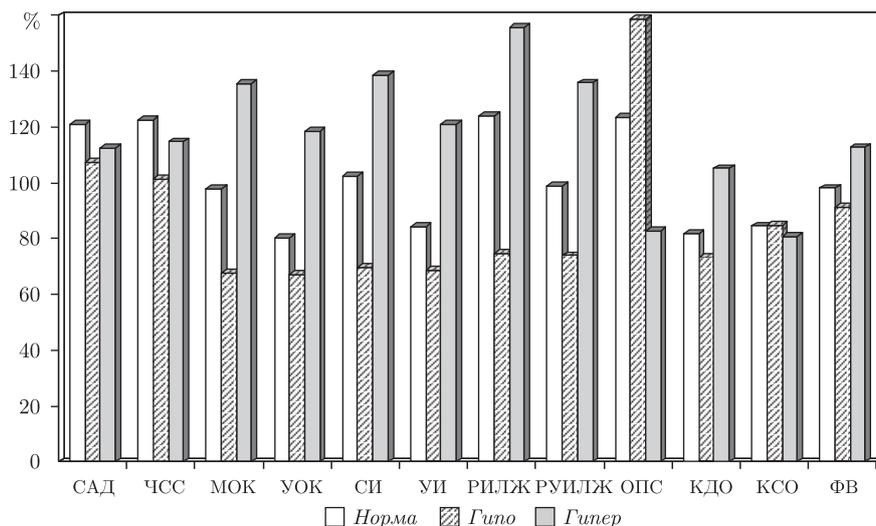


Рис. 1. Структура гемодинамических сдвигов у больных гемофилией

ности АКТ — соответственно в 1,90 и 3,11 раза в сравнении с нормой ($P < 0,001$). Показатель ПИ составлял ($99,2 \pm 2,6$)% и свидетельствовал о напряжении внешнего пути протромбинаобразования. При этом активность Ат III составляла ($57,3 \pm 4,1$)%, что достоверно ($P < 0,001$) было меньше показателя контрольной группы ($102,2 \pm 2,1$)%. Выявлено увеличение активности Ф VII до ($119,7 \pm 6,9$)%, что, практически, соответствует максимальному референтному значению этого показателя. Количество Тр составляло ($226,0 \pm 10,77$) Г/л и не отличалось от нормы. Однако был установлен значительный уровень дисперсии показателей функциональной активности Тр, что, возможно, связано с влиянием на сосудисто-тромбоцитарный гемостаз метаболитов воспалительных процессов суставного аппарата.

Комплексная оценка функционального состояния системы гемостаза больных гемофилией в период без геморрагических проявлений свидетельствует о частичной компенсации дефицита активности Ф VIII и Ф IX за счет повышения до максимально возможного нормального уровня активности Ф VII, что подтверждается показателями прокоагулянтной и антикоагулянтной активностей крови.

Реактивность ССС оценивали по данным клинико-физиологического исследования всех основных показателей системной гемодинамики и кардиогемодинамики. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из табл. 1, у контрольных испытуемых значения изучаемых показателей ССС соответствовали физиологическим величинам нормы для здоровых людей [11].

У больных гемофилией в стабильный период определялась отчетливо выраженная сосудистая реакция ССС — артериальная гипертензия. Наиболее значительно увеличивался показатель АДс — в отдельных наблюдениях выше 180 мм рт. ст., а в среднем на 14,23% в сравнении с нормой ($P < 0,001$); показатель АДд увеличивался на 9,56% ($P < 0,05$), показатель САД — на 11,74% ($P < 0,02$). Соответственно, увеличивалось общее периферическое сопротивление. Второй характерной особенностью реакций ССС были изменения собственно кардиогемодинамики. Они проявлялись в уменьшении волевических показателей левого желудочка сердца и тахикардии. Так, показатель УОК уменьшался на 13,69% в сравнении с нормой, КСО — на 24,28%, а ЧСС увеличивался на 12,55%. Отмечено также некоторое увеличение работы и сократительной функции левого желудочка сердца (РИЛЖ —

на 10,85%; ФВ — на 4,51%). Главная особенность изучаемых физиологических реакций состояла в интегральной реактивности системной гемодинамики, которая определяется прежде всего величиной МОК (синоним — сердечного выброса). Как известно, величина МОК детерминируется в первую очередь такими факторами, как возраст, масса, уровень энергетического метаболизма. По этим показателям статистические выборки больных гемофилией и контрольной группы (норма) не различались. И при этом был установлен чрезвычайно важный факт, что в среднем величины МОК и СИ у больных гемофилией и контрольных испытуемых (норма) также статистически не различались.

Таким образом, проведенный анализ структуры гемодинамических сдвигов выявил у больных гемофилией сочетание реакций напряжения (и, возможно, повреждения), компенсации и функционального гомеостаза. Повышение сосудистого тонуса и гипертензия, как реакция повреждения, компенсировались мобилизацией хронотропного (тахикардия) и инотропного (сократительная функция сердца) механизмов сердца, гомеостатическими механизмами системной гемодинамики. В целом у больных гемофилией в стабильный период формировался нормодинамический режим системной гемодинамики за счет нормодинамии миокарда и, соответственно, нормальное функциональное состояние ССС.

Вместе с тем при индивидуальном анализе результатов исследований был выявлен широкий спектр изменений функционального состояния ССС — от гипофункции и недостаточности кровообращения до мобилизации функциональных резервов и гиперфункции. При этом общая реактивность и направленность гемодинамических сдвигов оценивается по величине производительности ССС системы, которую характеризует важнейший интегральный функциональный показатель — МОК. По собственным и литературным данным, нормальная производительность ССС определяется небольшим диапазоном показателя МОК — порядка от 4,0 до 5,5 л/мин, что соответствует значениям показателя СИ от 2,45 до 3,50 л/(м² · мин). Это детерминируется как нормодинамический режим системной гемодинамики. При значениях СИ ниже 1,90 л/(м² · мин) режим гемодинамики является гипо-

Таблица 1. Показатели системной гемодинамики и кардиогемодинамики у больных гемофилией в стабильный период ($M \pm m$)

Показатель	Контроль нормы	Больные гемофилией			
		Все	Норма	Гипо	Гипер
АДс, мм рт. ст.	123,7 ± 1,59	141,3 ± 2,95*	151,4 ± 3,58*#	136,3 ± 2,86*	139,2 ± 3,20*
АДд, мм рт. ст.	71,1 ± 1,55	77,9 ± 2,82*	85,1 ± 3,09*	74,8 ± 2,49	79,6 ± 2,57*
САД, мм рт. ст.	88,60 ± 1,43	99,0 ± 4,18*	107,2 ± 3,96*#	95,3 ± 2,82*	99,46 ± 3,58*
ЧСС, мин ⁻¹	70,9 ± 1,72	79,8 ± 3,95*	86,7 ± 5,21*#	71,8 ± 4,15	81,3 ± 4,37*
МОК, л/мин	4,980 ± 0,311	4,835 ± 0,286	4,882 ± 0,213	3,376 ± 0,279*#	6,752 ± 0,346*#
УОК, мл	70,2 ± 4,34	60,6 ± 3,15*	56,3 ± 4,58*	47,0 ± 3,25*#	83,1 ± 3,77*#
СИ, л/(м ² · мин)	2,635 ± 0,113	2,614 ± 0,126	2,697 ± 0,096	1,834 ± 0,132*#	3,650 ± 0,184*#
УИ, мл/м ²	37,16 ± 1,58	32,76 ± 1,37*	31,36 ± 1,75*	25,54 ± 1,56*#	44,90 ± 2,15*#
РИЛЖ, Дж/(м ² · мин)	31,14 ± 1,69	34,52 ± 1,40*	38,57 ± 2,91*	23,32 ± 1,72*#	48,43 ± 2,54*#
РУИЛЖ, Дж/м ²	0,439 ± 0,025	0,433 ± 0,028	0,445 ± 0,031	0,325 ± 0,022*#	0,596 ± 0,037*#
ОПС, кПа·мин/л	2,369 ± 0,127	2,727 ± 0,158*	2,925 ± 0,138	3,760 ± 0,309*	1,962 ± 0,180
КДО, мл	108,5 ± 4,39	89,6 ± 4,40*	88,7 ± 4,52*	79,5 ± 3,85*	114,0 ± 5,41#
КСО, мл	38,3 ± 3,62	29,0 ± 2,16*	32,4 ± 3,53	32,5 ± 3,30*	30,9 ± 3,53
ФВ, %	64,7 ± 1,15	67,6 ± 2,43	63,5 ± 1,58	59,1 ± 2,06*#	72,9 ± 2,47*#

* $P < 0,05$ по отношению к контролю нормы.

$P < 0,05$ по отношению к данным у всех больных гемофилией.

динамическим, при значениях более $3,50 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ — гипердинамическим. При детальном анализе еще выделяют варианты как относительно нормодинамический режим (СИ от 2,20 до $2,45 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$) и относительно гиподинамический (СИ от 1,90 до $2,20 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$).

Согласно данной стратификации, с позиций интегральной оценки реактивности ССС, нормодинамический режим гемодинамики (*норма*) определялся у 15 больных гемофилией (31,3%), гиподинамический (*гипо*) — у 11 больных (22,9%), гипердинамический (*гипер*) — у 10 (20,8%), относительно нормо- и гиподинамический режимы — у 12 больных (25,0%).

Анализ реакций системной гемодинамики, структуры гемодинамических сдвигов и кардиогеодинамики позволил установить механизмы формирования различных режимов функционирования системной гемодинамики.

Прежде всего следует подчеркнуть, что артериальная гипертензия определялась при всех режимах системной гемодинамики, но степень ее проявления имела различия при разных режимах. Так, у больных с нормодинамическим режимом показатель АДс в среднем достигал ($151,4 \pm 3,58$) мм рт. ст., а показатель САД — ($107,2 \pm 3,96$) мм рт. ст., что превышало норму соответственно на 22,39 и 20,99% ($P < 0,001$). У больных с гиподинамическим режимом АДс и САД увеличивались соответственно на 10,19% ($P < 0,01$) и 7,56% ($P < 0,05$). У больных с гипердинамическим режимом увеличение АДс составляло 12,53% относительно нормы ($P < 0,001$), а САД — 11,23% ($P < 0,05$). То есть фактические данные позволяют констатировать, что сосудистые реакции ССС при гемофилии характеризуются одинаковым качеством, но разным количественным проявлением.

В случае нормодинамического режима у больных обнаружено уменьшение показателей УОК (на 19,80%), УИ (на 15,61%), КДО (на 18,25%), КСО (на 15,40%) и увеличение показателей РИЛЖ (на 23,86%) и ОПС (на 23,47%). Показатель ФВ не изменялся, сократительная функция миокарда не увеличивалась. И только показатель ЧСС достоверно возрастал (на 22,28%), что, собственно, и обеспечивало нормальную производительность ССС. Анализ данного фрагмента исследований свидетельствует о том, что мобилизация даже одного лишь хронотропного механизма адаптации сердца может быть эффективным и достаточным средством для компенсации патологических сосудистых или волеических реакций гемодинамики и формирования устойчивого функционального состояния ССС.

При гиподинамическом режиме гемодинамики степень гипертензии у больных была относительно менее выраженной, чем при нормодинамическом, однако компенсаторные реакции других компонентов ССС были неэффективными. Так, показатель ЧСС сохранялся на уровне нормы, а показатель ФВ достоверно уменьшался. Такие реакции свидетельствуют о недостаточности двух основных механизмов сердца и гемодинамики в целом — инотропного и хронотропного. В результате снижалась производительность ССС: отмечалось уменьшение МОК на 32,21%; УОК на 33,05%; СИ на 30,40%; УИ на 31,27% ($P < 0,001$). У больных этой группы формировалась гипофункция ССС, а у некоторых больных — даже недостаточность, когда при определении кислородных параметров было обнаружено снижение потребления кислорода. Таким образом, дефект или недостаточность двух фундаментальных механизмов регуляции сердца — инотропного и хронотропного — может быть основой формирования гиподинамического режима гемодинамики.

У больных с гипердинамическим режимом системной гемодинамики реализовался вариант мобилизации функциональных резервов ССС с участием всех компонентов и механизмов регуляции кровообращения. Установлено увеличение производительности сердца — возрастание МОК на 35,58% и СИ на 38,52% ($P < 0,001$). Такая реактивность формировалась за счет хронотропной стимуляции (увеличение ЧСС на 14,67%), уменьшения преднагрузки

на сердце (снижение ОПС на 17,18%), повышения пропульсивной активности сердца (увеличение РИЛЖ на 55,52%), увеличения венозного возврата (возрастание КДО на 5,07%), усиления сократительной функции левого желудочка (увеличение ФВ на 12,67%). Как видно из приведенных данных, в реакциях долговременной адаптации были задействованы гемодинамические, сосудистые и кардиальные механизмы. Важнейшее значение в данном случае имеет сочетание реализации инотропного и хронотропного механизмов сердца, которое и является фундаментальной основой установления гипердинамического режима гемодинамики и гиперфункции ССС.

Характеризуя в целом реактивность ССС больных гемофилией в стабильный период, можно считать установленным факт системного функционального напряжения. Пусковым фактором адаптационных гемодинамических сдвигов, безусловно, было повышение тонуса резистивных сосудов и формирование артериальной гипертензии. Причины и механизмы инициации и становления артериальной гипертензии, по-видимому, обусловлены особенностями клинического статуса и качества жизни больных гемофилией: артропатиями и связанными с ними артралгиями, гиподинамией, профессиональной депривацией, психоэмоциональным дискомфортом, психогенным стрессом [4, 12]. В силу действия указанных факторов, в особенности стресса, развивалась активация симпатoadреналовой системы, в крови увеличивалось содержание адреналина и других вазоактивных веществ. Взаимодействие факторов повреждения и адаптационных гомеостатических механизмов больных, в частности ССС, сопровождалось формированием различных типов реактивности и установлением различных режимов системной гемодинамики: нормодинамического, гиподинамического и гипердинамического. Нормодинамический режим является наиболее благоприятным, его формирование возможно при реализации одного из фундаментальных механизмов сердца — хронотропного, однако он не ограничивает и не устраняет артериальную гипертензию. Гиподинамический режим гемодинамики является относительно наиболее неблагоприятным, его формирование связано с недостаточностью основных механизмов сердца, свидетельствует о гипофункции и возможной недостаточности ССС; как гемодинамический компонент КТС, в силу недостаточности, приводит к развитию гипоксии циркуляторного типа. Гипердинамический режим гемодинамики является вариантом эффективной реализации адаптационных механизмов ССС, но его можно классифицировать только как относительно благоприятный, в силу ограничения функциональных резервов и риска развития скрытой формы циркуляторной гипоксии.

Полученные результаты имеют фундаментальное значение и вместе с тем обосновывают ряд практических приложений в плане оптимизации диспансерного обеспечения больных гемофилией. Совершенно очевидно, что гемофилия не только гематологическая, но и кардиологическая и общемедицинская проблема. Для эффективной реабилитации больных гемофилией необходимо использование методов и средств психотерапии, превентивной и клинической кардиологии.

1. *Мамаев А. Н.* Коагулопатии. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 268 с.
2. *Пантелеев М. А., Васильев С. А., Синауридзе Е. И. и др.* Практическая коагулология / Под ред. А. И. Воробьева. – Москва: Практическая медицина, 2011. – 192 с.
3. *Воробьев А. И., Городецкий В. М., Шулушко Е. М., Васильев С. А.* Острая массивная кровопотеря. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2001. – 176 с.
4. *Андреев Ю. Н.* Многоликая гемофилия. – Москва: Ньюдиамед, 2006. – 232 с.
5. *Румянцев А. Г., Румянцев С. А., Чернов В. М.* Гемофилия в практике врачей различных специальностей: руководство. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 136 с.

6. *Суховий М. В.* Гемофилия как хирургическая проблема. – Киев: АДФУ-Украина, 2001. – 207 с.
7. *Mathews V., Viswabandya A., Baidya S. et al.* Surgery for Hemophilia in Developing Countries // *Semin. Thrombosis and Hemostasis*. – 2005. – **31**, No 31. – P. 538–543.
8. *Hough C., Lillicrap D.* Gene therapy for hemophilia: an imperative to succeed // *J. Thrombosis and Haemostasis*. – 2005. – **3**, Iss. 6. – P. 1195–1205.
9. *Kessler C. M.* Perspectives in Haemophilia Treatment // *Hematology*. – 2005. – No 1. – P. 429–434.
10. *Лановенко И. И.* Современные представления о транспорте и утилизации кислорода в организме и кислородных режимах организма // *Новое в гематологии и трансфузиологии: Междунар. науч.-практ. рецензир. сб.* – 2007. – Вып. 6. – С. 26–38.
11. *Физиология кровообращения: Регуляция кровообращения (Руководство по физиологии)* / Отв. ред. П. Г. Костюк. – Ленинград: Наука, 1986. – 640 с.
12. *Федоров Б. М.* Стресс и система кровообращения. – Москва: Медицина, 1991. – 320 с.
13. *Fisher J. W.* Erythropoietin: Physiology and Pharmacology Update // *Exp. Biol. and Med.* – 2003. – **228**, No 1. – P. 1–14.
14. *Moncada S., Palmer R. M. J., Higgs E. A.* Nitric oxide. Physiology, pathophysiology, and pharmacology // *Pharmacol. Rev.* – 1991. – **43**, No 2. – P. 109–142.
15. *Semenza G. L.* Regulation of Oxygen Homeostasis by Hypoxia-Inducible Factor 1 // *Physiology*. – 2009. – **24**, No 2. – P. 97–106.

ГУ “Институт гематологии
и трансфузиологии НАМН Украины”, Киев

Поступило в редакцию 01.07.2013

І. І. Лановенко, Є. В. Авер'янов, П. В. Ющенко, В. І. Семеняка

Реактивність серцево-судинної системи у хворих на гемофілію в стабільний період

У хворих на гемофілію в стабільний період виявлені артеріальна гіпертензія і різна реактивність кардіального та гемодинамічного компонентів серцево-судинної системи (ССС). У 31,3% хворих визначається нормодинамічний режим системної гемодинаміки (серцевий індекс (СІ) від 2,45 до 3,50 л/(м² · хв)); у 22,9% – гіподинамічний (СІ менше 1,90 л/(м² · хв)); у 25,0% – відносно гіпо- та нормодинамічний режими (СІ від 1,90 до 2,45 л/(м² · хв)); у 20,8% – гіпердинамічний режим (СІ більше 3,50 л/(м² · хв)). Гіподинамічний режим гемодинаміки характеризується неефективністю інотропного і хронотропного механізмів серця, формує гіпоксію циркуляторного типу та є несприятливою формою реактивності ССС. Обґрунтовано необхідність диспансерного кардіологічного супроводу хворих на гемофілію.

I. I. Lanovenko, E. V. Averyanov, P. V. Yuschenko, V. I. Semenyaka

Reactivity of the cardiovascular system in patients with haemophilia in stable period

In patients with haemophilia in the stable period, the arterial hypertension and various modes of cardiac and hemodynamic components of the cardiovascular system (CVS) are revealed. In 31.3% of patients, we found the normodynamic mode of systemic haemodynamics (cardiac index (CI) from 2.45 to 3.50 l/(m² · min)); 22.9% – hypodynamic one (CI less than 1.90 l/(m² · min)); 25.0% – relative hypo- and normodynamic modes (CI from 1.90 to 2.45 l/(m² · min)); 20.8% – hyperdynamic mode (CI higher 3.50 l/(m² · min)). Hypodynamic mode of hemodynamics is characterized by inefficient inotropic and chronotropic mechanisms of heart, creates circulatory hypoxia, and is the unfavorable form of reactivity of CVS. The necessity of the cardiac support of patients with haemophilia in dispensaries is grounded.

Член-корреспондент НАН Украины **Н. Д. Тронько, Ю. Б. Бельчина, Л. К. Соколова**

Роль эндотелиальной дисфункции в развитии диабетической кардиомиопатии у больных сахарным диабетом 1 типа

Представлены современные данные о роли эндотелиальной дисфункции в развитии диабетической кардиомиопатии у больных сахарным диабетом 1 типа. Нами установлено, что у 2/3 молодых больных, страдающих СД 1 типа, отмечается субклиническая диастолическая дисфункция. Основным фактором, ведущим к развитию данных изменений, является эндотелиальная дисфункция, которая сопровождается повышенным уровнем вазоконстрикторных пептидов в плазме крови (эндотелина-1).

Сахарный диабет является независимым фактором риска развития кардиальной патологии. Патология сердечно-сосудистой системы отмечается более чем у половины больных сахарным диабетом, а по некоторым данным ее распространенность достигает 90–100%. Сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) являются ведущей причиной нетрудоспособности и преждевременной смерти [1, 2]. Количество осложнений напрямую зависит от длительности анамнеза СД. Так, каждые 10 лет риск развития ИБС у больного СД увеличивается в 1,38 раза, а риск смерти от ССЗ — в 1,86 раза [3, 4]. К причинам, влияющим на развитие, течение и прогноз кардиальной патологии при сахарном диабете (СД), следует отнести нарушения метаболизма миокарда, свойственные сахарному диабету. Функциональные и морфофункциональные изменения в миокарде при СД вызваны развитием диабетической микро- и макроангиопатии, автономной нейропатии и метаболическими нарушениями. Функциональное состояние миокарда в значительной мере предопределяет течение и прогноз сердечно-сосудистых заболеваний. Оценка функции сердечной мышцы позволяет определить характер нарушений в миокарде, а значит и тактику дальнейшего ведения больных и прогноз заболевания [5–7]. Основные механизмы, определяющие развитие микро- и макроангиопатий, — это эндотелиальная дисфункция, оксидативный стресс и нарушение реологических свойств крови [8–11]. В настоящее время растет интерес к роли функции эндотелия в патогенезе сердечно-сосудистых заболеваний.

Известно, что эндотелий выполняет ключевую функцию в регуляции тонуса сосудов, роста сосудов, в процессах адгезии лейкоцитов и в балансе профибринолитической и протромбогенной активности. Участие эндотелия в регуляции системного и коронарного сосудистого тонуса осуществляется путем образования и высвобождения вазодилататорных и вазоконстрикторных веществ, в частности эндотелийзависимого расслабляющего фактора — оксида азота (NO) и эндотелина-1.

Дисфункция эндотелия кровеносных сосудов является одной из главных причин инициации развития поражения сердечно-сосудистой системы и дальнейшего его прогрессирования. В связи с этим интересным и важным представлялось изучение функции эндотелия у больных СД и диабетической кардиомиопатией. Увеличение вазоконстрикторной реакции, с одной стороны, может быть обусловлено снижением образования эндотелинзависимого расслабляющего фактора, с другой — увеличением высвобождения эндотелина-1

эндотелием сосудов. Для действия эндотелина характерна медленно нарастающая вазоконстрикция, что и обуславливает ишемию миокарда.

В клинической практике оценить сосудодвигательную функцию эндотелия при различных состояниях позволяют неинвазивные методы, основанные на измерении диаметра сосуда с помощью ультразвуковых аппаратов высокого разрешения в доплерографическом режиме [12–14]. Для изучения функции эндотелия больным проводилась проба с реактивной гиперемией (проба с манжеткой или тест Целермаера–Соренсена). После снятия манжеты о сохраненной функции эндотелия свидетельствует расширение плечевой артерии с локальным приростом кровотока на 10 % и более (эндотелийзависимая вазодилатация). Прирост эндотелийзависимой вазодилатации менее 5 рассматривался как показатель выраженной дисфункции эндотелия, при приросте от 5 до 10% — как умеренные нарушения сосудодвигательной функции [15].

Материалы и методы. Оценка диастолической функции левого желудочка (ЛЖ) была проведена у 70 больных СД 1 типа и у 30 лиц контрольной группы аналогичного возраста. Общее количество обследованных позволило выделить достаточное число групп, различающихся в зависимости от характера течения сахарного диабета и его сосудистых осложнений, что необходимо для выявления основных закономерностей поражения миокарда при диабете.

С учетом значения возраста в развитии атеросклероза и поражения миокарда в исследование включены пациенты возрастной группы до 40 лет без признаков атеросклеротического поражения сосудов. Средний возраст обследованных больных СД 1 типа составил $28,8 \pm 0,7$ лет. Длительность заболевания — от впервые выявленного до 28 лет (средняя продолжительность заболевания СД $13,4 \pm 1,7$ года), все пациенты находились в состоянии субкомпенсации СД, средний показатель HbA1c составлял $7,57 \pm 0,18\%$.

В зависимости от длительности СД больные были распределены следующим образом: 1) от впервые выявленного до 5 лет — 12 больных (17,1%); 2) от 6 до 10 лет — 20 больных (28,6%); 3) более 10 лет — 38 больных (54,3%).

Исследование внутрисердечной гемодинамики проводилось в дуплексном режиме (сочетание 2-мерной ЭХОКГ и ДЭХОКГ), что дает возможность изучать последовательно митральный и трикуспидальный потоки крови и характеризовать наполнение обоих желудочков.

Для выявления дисфункции левого желудочка раньше предлагалось множество параметров диастолического трансмитрального спектра, однако в настоящее время в основном используются следующие информативные показатели: максимальная скорость раннего пика E (early), максимальная скорость предсердной систолы A (atrial), соотношение E/A, время замедления кровотока раннего диастолического наполнения ЛЖ — DT (deceleration time), время изоволюмического расслабления ЛЖ — IVRT. При изменении одного из вышеперечисленных показателей диагностировалось диастолическая дисфункция.

Как указывалось выше, одной из причин развития кардиомиопатии у пациентов с СД 1 типа может быть нарушение функции эндотелия. Дисфункция эндотелия кровеносных сосудов является одной из главных причин инициации развития поражения сердечно-сосудистой системы и дальнейшего его прогрессирования. В клинической практике оценить сосудодвигательную функцию эндотелия при различных состояниях позволяют неинвазивные методы, основанные на измерении диаметра сосуда с помощью ультразвуковых аппаратов высокого разрешения в доплерографическом режиме [12, 15]. Для изучения функции эндотелия больным проводилась проба с реактивной гиперемией (проба с манжеткой или тест

Целермайра–Соренсена). После снятия манжеты о сохраненной функции эндотелия свидетельствует расширение плечевой артерии с локальным приростом кровотока на 10% и более (эндотелийзависимая вазодилатация). Отсутствие прироста кровотока или прирост эндотелийзависимой вазодилатации менее 5% рассматривают как показатель дисфункции эндотелия [8]. Для определения уровня эндотелина применялся иммуноферментный метод, набор Endotelin (1–21) EIA kit, кат.№: 103–0052, 96 проб, производитель: Biomedika (Австралия).

Результаты и обсуждение. При анализе отношения пиковых показателей E/A, где E — ранний диастолический пик, A — второй пик, образующийся в поздней диастоле во время сокращения предсердий, изменений его величин у больных СД по сравнению с контрольной группой не выявлено. Так, в группе больных СД отношение E/A составляло $1,55 \pm 0,14$, в контрольной группе — $1,49 \pm 0,03$ ($p > 0,05$). Сравнивая показатели величины пика E ($1,73 \pm 0,17$ м/с) с таковыми контрольной группы ($1,35 \pm 0,08$ м/с) и пика A ($1,46 \pm 0,19$ м/с) с контрольной группой ($0,9 \pm 0,08$ м/с) также достоверной разницы выявлено не было ($p > 0,05$).

Анализируя показатели длительности периода изоволюмической релаксации (IVRT), который был равен у больных СД $102,29 \pm 2,18$ мс, в сравнении с таковым в контрольной группе $82,33 \pm 1,32$ мс ($p < 0,05$), и время замедления (deceleration time DT) ЛЖ ($225,87 \pm 6,21$ мс) с таковым у лиц контрольной группы ($195,17 \pm 3,66$ мс) ($p < 0,05$), отмечалось их увеличение в группе больных с СД.

В настоящее время выделяют два варианта нарушения диастолической функции левого желудочка. Первый характеризуется увеличением пика A, что свидетельствует о нарушении релаксации левого желудочка. Другой тип графики потока — рестриктивный, который встречается у больных с более выраженным снижением податливости левого желудочка и характеризуется высоким пиком E. Согласно данным рекомендациям выделения типов диастолической дисфункции, нами были сформированы три группы больных. Первая группа — пациенты с нормальными показателями — пиковые соотношения E/A от 1,07 до 1,5 (24 человека), вторая — пациенты с нарушениями релаксации — показатель E/A ниже 1 (20 человек) и третья — с нарушениями по рестриктивному типу, когда пиковые соотношения E/A превышают 1,5 (26 человек).

Изменения диастолической функции по рестриктивному типу, который относится к более выраженным изменениям внутрисердечной гемодинамики, наблюдались у больных с наибольшей продолжительностью заболевания ($17,6 \pm 1,95$ лет) (табл. 1).

Таблица 1. Изменение пиков E, A и E/A у лиц с разной длительностью СД, $M \pm m$

Период исследования	Нормальные показатели (группа 1), $n = 24$	Нарушения релаксации (группа 2), $n = 20$	Нарушения по рестриктивному типу (группа 3), $n = 26$	Контроль
Длительность заболевания, годы	$9,83 \pm 1,46$	$17,6 \pm 1,95$	$14,1 \pm 1,72$	
Пик A, м/с	$1,36 \pm 0,09$ $p < 0,05$	$2,34 \pm 0,13$ $p < 0,05$	$0,88 \pm 0,14$ $p < 0,05$	$0,92 \pm 0,07$
Пик E, м/с	$1,64 \pm 0,11$ $p > 0,05$	$1,28 \pm 0,13$ $p > 0,05$	$2,16 \pm 0,11$ $p < 0,05$	$1,35 \pm 0,08$
E/A	$1,24 \pm 0,04$ $p < 0,05$	$0,55 \pm 0,05$ $p < 0,05$	$2,85 \pm 0,23$ $p < 0,05$	$1,49 \pm 0,03$

Примечание. $p < 0,05$ — достоверность различий с показателями в контрольной группе.

Таким образом, согласно нашим данным, у 46 (65,7%) из 70 больных СД 1 типа выявлены признаки диастолической дисфункции ЛЖ, которая в настоящее время является маркером диабетической (метаболической) кардиомиопатии.

При анализе показателей диастолической функции в зависимости от длительности заболевания (табл. 2) мы установили, что при сравнительной характеристике показателей DT и IVRT достоверная разница с показателями контрольной группы выявлена в группе больных с длительностью заболевания СД от 6 до 10 лет и более 10 лет. Наиболее ранние достоверные изменения показателя DT выявлены у больных, страдающих СД более пяти лет. Интервал DT, который отражает скорость снижения градиента давления ЛП-ЛЖ, удлиняется при повышении давления в аорте и замедлении миокардиальной релаксации [12, 14]. Таким образом, мы можем предположить, что данные изменения присутствуют уже в начале заболевания СД, хотя клинически не проявляются. IVRT левого желудочка определяется скоростью релаксации миокарда и зависит от нагрузочных условий. Достоверное изменение IVRT отмечается у пациентов с длительностью заболевания СД более 5 лет.

Необходимо отметить, что нами выявлена достоверная разница всех показателей оценки диастолической функции: пиков Е, А и их соотношения Е/А, IVRT, а также DT, по сравнению с контрольной группой, только у больных с длительностью заболевания более 10 лет. Мы предполагаем, что это происходит за счет псевдонормализации пиковых величин в связи с изменением пика Е за счет усугубления диастолической дисфункции и развития нарушений по рестриктивному типу.

Анализ сосудистой реактивности плечевой артерии подтверждает, что при исходном диаметре плечевой артерии у лиц контрольной группы $0,41 \pm 0,011$ см он увеличился после проведения пробы с манжеткой на $0,08 \pm 0,003$ см, что составило прирост диаметра на 18,2%. У пациентов с СД 1 типа исходный диаметр плечевой артерии составил $0,43 \pm 0,08$ см, после проведения пробы увеличился на $0,03 \pm 0,007$ см, что соответствовало увеличению диаметра артерии на 7,55%, ($p < 0,05$). Таким образом, увеличение диаметра плечевой артерии на вызванную манжеткой ишемию было в 2,4 раза снижено у больных СД 1 типа по сравнению с группой контроля, что может свидетельствовать о нарушении ответа эндотелия на ишемические стимулы, т. е. является отражением эндотелиальной дисфункции у больных СД. Более того, у 56 (80% от всех обследуемых) больных диаметр плечевой артерии во время реактивной гиперемии увеличивался менее чем на 10%, т. е. выявлена умеренная сосудодвигательная дисфункция, зависящая от эндотелия.

Таблица 2. Величины показателей диастолической функции ЛЖ у лиц с разной длительностью СД, $M \pm m$

Показатели Эхо-КГ	Длительность заболевания			Контрольная группа ($n = 30$)
	до 5 лет ($n = 12$)	6–10 лет ($n = 20$)	более 10 лет ($n = 38$)	
Е, м/с	$1,5 \pm 0,2$ $p > 0,05$	$1,7 \pm 0,3$ $p > 0,05$	$1,8 \pm 0,3$ $p > 0,05$	$1,4 \pm 0,1$
А, м/с	$1,0 \pm 0,1$ $p > 0,05$	$1,3 \pm 0,2$ $p > 0,05$	$1,7 \pm 0,1$ $p < 0,05$	$0,9 \pm 0,1$
Е/А	$1,54 \pm 0,32$ $p > 0,05$	$1,32 \pm 0,12$ $p < 0,05$	$1,08 \pm 0,2$ $p < 0,05$	$1,50 \pm 0,03$
DT, мс	$196,9 \pm 15,4$ $p > 0,05$	$226,9 \pm 11,2$ $p < 0,05$	$234,4 \pm 9,4$ $p < 0,05$	$195,2 \pm 3,7$
IVRT, мс	$87,5 \pm 5,7$ $p > 0,05$	$99,3 \pm 4,6$ $p < 0,05$	$107,9 \pm 2,4$ $p < 0,05$	$82,3 \pm 1,3$

Примечание. $p < 0,05$ — достоверность различий с показателями в контрольной группе.

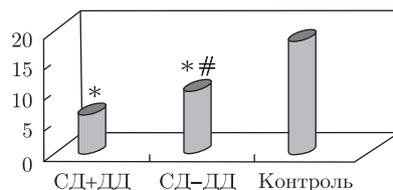


Рис. 1. Показатели эндотелийзависимой вазодилатации (манжеточной пробы) (* $p < 0,05$ — достоверность различий CD + DD по сравнению с контрольной группой; # $p < 0,05$ — достоверность различий CD-DD по сравнению с контрольной группой)

С целью выяснения возможной роли эндотелиальной дисфункции в генезе диабетической кардиомиопатии у больных СД 1 типа пациенты, страдающие СД, были разделены на две группы: первую группу составили больные СД 1 типа с признаками диабетической кардиомиопатии, вторую — больные СД 1 типа с нарушениями диастолической функции. При сравнении сосудодвигательной функции нами установлено наличие достоверного ухудшения эндотелийзависимой вазодилатации у больных с признаками диастолической дисфункции по сравнению с группой больных, не имеющих признаков диабетической кардиомиопатии — $6,24 \pm 0,24\%$ и $10,11 \pm 0,38\%$, соответственно, $p < 0,05$ (рис. 1). Необходимо отметить, что во время проведения манжеточной пробы у 12 из 24 пациентов с СД 1 типа без признаков диастолической дисфункции диаметр увеличивался более чем на 10%, тогда как у пациентов с признаками диабетической кардиомиопатии только у двух больных из 46 пациентов (4,3%) сохранялась сосудодвигательная функция, т. е. диаметр во время проведения манжеточной пробы увеличивался более чем на 10%.

Таким образом, на основании приведенных данных мы можем говорить о том, что по сравнению с группой контроля у пациентов с СД 1 типа нарушен нормальный физиологический ответ эндотелия на ишемическое повреждение, наиболее значимые нарушения отмечены у пациентов, страдающих СД 1 типа в сочетании с диабетической кардиомиопатией.

Известно, что эндотелиальная дисфункция может быть определена как неадекватное (увеличенное или сниженное) образование в эндотелии различных биологически активных веществ. Одним из методов оценки выраженности эндотелиальной дисфункции является оценка содержания в крови этих веществ или исследование содержания в крови факторов, повреждающих эндотелий, уровень которых коррелирует с эндотелиальной дисфункцией [8]. Эндотелин-1 рассматривается как маркер и предиктор тяжести поражения сосудистой стенки, чем в значительной мере может быть объяснен практический интерес определения содержания этого пептида в крови [8].

Нами установлено, что уровень эндотелина-1 в плазме крови был повышен у больных СД и составил $1,33 \pm 0,23$ фмоль/мл по сравнению со здоровыми лицами, у которых аналогичный показатель был равен $0,12 \pm 0,02$ фмоль/мл ($p < 0,05$). Наиболее высокий уровень эндотелина-1 обнаружен у больных с длительностью заболевания СД более 10 лет. У больных этой группы он составил $2,67 \pm 0,38$ фмоль/мл, достоверно отличаясь как от аналогичного показателя в контрольной группе — $0,12 \pm 0,02$ фмоль/мл, так и у больных с длительностью заболевания СД до 5 лет — $0,24 \pm 0,09$ фмоль/мл ($p < 0,05$). Таким образом, по сравнению с контрольной группой уровень эндотелина-1 у больных СД был повышен в 11 раз, что, безусловно, свидетельствует о глубоких нарушениях функции эндотелия у больных СД 1 типа.

Необходимо отметить, что уровень эндотелина-1 был достоверно выше у больных СД с признаками диастолической дисфункции и составил $1,61 \pm 0,32$ фмоль/мл, что превышало

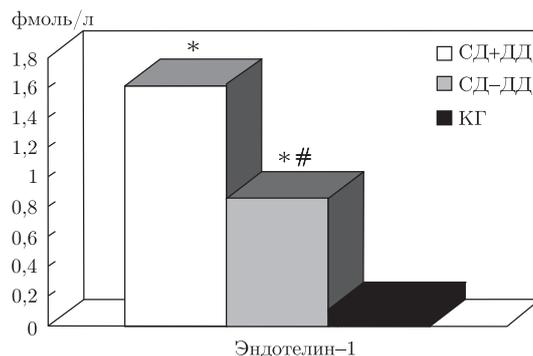


Рис. 2. Уровень эндотелина-1 у пациентов СД с признаками диастолической дисфункции по сравнению с группой больных СД без признаков диастолической дисфункции (* $p < 0,05$ — достоверность различий СД+ДД по сравнению с контрольной группой; $p^\# < 0,05$ — достоверность различий СД-ДД по сравнению с контрольной группой)

аналогичный показатель в группе больных СД без признаков диастолической дисфункции в два раза ($0,86 \pm 0,25$ фмоль/мл) ($p < 0,05$) и было в 13,4 раза выше, чем в контрольной группе, где уровень эндотелина-1 составил $0,12 \pm 0,02$ фмоль/мл (рис. 2).

Следовательно, на основании полученных данных мы можем говорить, что у молодых больных СД 1 типа в генезе диабетической кардиомиопатии эндотелиальная дисфункция является одним из факторов, определяющих развитие поражений миокарда. При этом нарушение функции эндотелия проявляется как в нарушении эндотелий — зависимой релаксации при проведении пробы с реактивной гиперемией, так и в повышении уровня вазоконстрикторных пептидов, в частности, эндотелина-1.

Таким образом, наши данные свидетельствуют о том, что у двух третей молодых больных, страдающих СД 1 типа, имеются признаки субклинической диастолической дисфункции ЛЖ, которая, по данным различных исследований, является маркером развития метаболической кардиомиопатии.

Полученные нами результаты свидетельствуют: нарушение диастолической функции миокарда появляется при длительности СД более пяти лет и прогрессирует с увеличением его длительности более 10 лет. Тяжесть изменений диастолической функции зависит от продолжительности заболевания. Выявленная связь выраженности диастолической дисфункции с длительностью заболевания сахарным диабетом 1 типа указывает на необходимость изучения внутрисердечной гемодинамики у больных с длительностью заболевания более пяти лет. Нами установлено, что у 66% молодых больных, страдающих СД 1 типа, отмечается субклиническая диастолическая дисфункция, являющаяся маркером диабетической кардиомиопатии. Основным фактором, ведущим к развитию данных изменений, является эндотелиальная дисфункция в виде нарушенной эндотелийзависимой релаксации плечевой артерии в ответ на вызванную ишемию, что сопровождается повышенным уровнем вазоконстрикторных пептидов в плазме крови (эндотелина-1).

1. Аронов Д. М. Кардиологическая реабилитация на рубеже веков // Сердце. — 2002. — № 3. — С. 123–125.
2. Ефимов А. С., Скробонская Н. А. Клиническая диабетология. — Киев: Здоровье, 1998. — 320 с.
3. Кравченко В. И. Эпидемиология сахарного диабета, прогноз заболеваемости в Украине и вопросы профилактики // Эндокринология. — 1991. — Вып. 21. — С. 46–52.
4. Тронько М. Д., Ефимов А. С., Кравченко В. И., Паньків В. І. Епідеміологія цукрового діабету. — Київ: Вид. Інституту ендокринології та обміну речовин ім. В.П. Комісаренка АМН України, 1996. — 152 с.

5. Бондар П. Н. Сердце при сахарном диабете // Пробл. эндокринологии. – 1987. – **33**, № 4. – С. 77–81.
6. Литвиненко А. Ф., Зелинский Б. А. Диагностика и лечение патологии сердца при сахарном диабете. (Метод. рекоменд.). – Киев: Б. и., 1985 (1986). – 18 с.
7. Хаитов Р. М., Пинегин Б. В. Иммунодиагностика и иммунотерапия нарушений иммунной системы // Практикующий врач. – 1997. – № 9. – С. 5–14.
8. Brunner H., Cockcroft J. R., Deanfield J. et al. Endothelial function and dysfunction. Part II: Association with cardiovascular risk factors and diseases. A statement by the Working Group on Endothelins and Endothelial Factors of the European Society of Hypertension // J. Hypertens. – 2005. – **23**. – P. 233–246.
9. Folsom A. R., Eckfeldt J. H., Weitzman S. et al. Relation of carotid artery wall thickness to diabetes mellitus, fasting glucose and insulin, body size, and physical activity // Stroke. – 1994. – **25**. – P. 66–73.
10. Kannel C. W. et al. Fibrinogen and risk of cardiovascular disease: The Framingham Study // JAMA. – 1997. – **258**. – P. 1183–1186.
11. Лелюк В. Г., Лелюк С. Э. Ультразвуковая ангиология. – Москва: Реальное время, 1999.
12. Кунцевич Г. И., Барабашкина А. В. Оценка состояния артериального русла у больных сахарным диабетом с помощью цветного доплеровского картирования и импульсной доплерографии. – Москва: Медицина, 1998.
13. Затеищикова А. А., Затеищиков Д. А. Эндотелиальная регуляция сосудистого тонуса: методы исследования и клиническое значение // Кардиология. – 1998. – **9**. – С. 68–80.
14. Кунцевич Г. И., Барабашкина А. В. Оценка состояния артериального русла у больных сахарным диабетом с помощью цветного доплеровского картирования и импульсной доплерографии. – Москва: Медицина, 1998.
15. Corretti M. C., Anderson T. J., Benjamin E. J. et al. Guidelines for the ultrasound assessment of endothelial-dependent flow-mediated vasodilatation of the brachial artery. A Report of the International Brachial Artery Reactivity Task Force // J. Am. Coll. Card. – 2002. – **39**. – P. 257–265.

НМАПО ім. П. Л. Шупика, Київ

Поступило в редакцію 16.07.2013

ГУ “Інститут ендокринології і обміну речовин

ім. В. П. Комиссаренко АМН України”, Київ

Член-кореспондент НАН України М. Д. Тронько, Ю. Б. Бельчина,
Л. К. Соколова

Роль ендотеліальної дисфункції в розвитку діабетичної кардіоміопатії у хворих цукровим діабетом 1 типу

Наведено сучасні дані про роль ендотеліальної дисфункції в розвитку діабетичної кардіоміопатії у хворих на цукровий діабет 1 типу. Нами встановлено, що у 2/3 молодих хворих, що страждають на ЦД 1 типу, відзначається субклінічна діастолічна дисфункція. Основним чинником, що веде до розвитку даних змін, є ендотеліальна дисфункція, яка супроводжується підвищеним рівнем вазоконстрикторних пептидів у плазмі крові (ендотеліну-1).

Corresponding Member of the NAS of Ukraine N. D. Tron'ko, Yu. B. Bel'china,
L. K. Sokolova

The role of endothelial dysfunction in the development of diabetic cardiomyopathy in patients with type 1 diabetes

The article presents the current data on the role of endothelial dysfunction in the development of diabetic cardiomyopathy in patients with type 1 diabetes. We found that 2/3 of young patients with type 1 diabetes have the subclinical diastolic dysfunction. The main factor leading to the development of these changes is endothelial dysfunction, which is accompanied by increased levels of vasoconstrictor peptides in plasma (endothelin-1).