

Г О Д И Ш Н И К
НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“

Физически факултет

A N N U A L
OF SOFIA UNIVERSITY
“ST. KLIMENT OHRIDSKI”

Faculty of Physics

Том/Volume 107

УНИВЕРСИТЕТСКО ИЗДАТЕЛСТВО „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ST. KLIMENT OHRIDSKI UNIVERSITY PRESS
СОФИЯ • 2014 • SOFIA

Годишник на Софийския университет „Св. Климент Охридски“
Физически факултет

Annual of Sofia University “St. Kliment Ohridski”
Faculty of Physics

Editor-in-Chief

Assoc. Prof. Valentin Popov, Dr. Habil. vpopov@phys.uni-sofia.bg

Editorial Board:

Assoc. Prof. Ventzislav Yankov, PhD rusanov@phys.uni-sofia.bg

Assoc. Prof. Elisaveta Peneva, PhD elfa@phys.uni-sofia.bg

Assoc. Prof. Milena Georgieva, PhD mgeorgieva@phys.uni-sofia.bg

Assoc. Prof. Plamen Dankov, PhD mgeorgieva@phys.uni-sofia.bg

Editor Tsvetanka Fizieva cvet@phys.uni-sofia.bg

Address for correspondence:

Faculty of Physics

Sofia University “St. Kliment Ohridski”

5, J. Bourchier, Blvd, 1164 Sofia, Bulgaria

Fax: (+359 2) 96 25 276

E-mail: annuaire@phys.uni-sofia.bg

CONTENTS

1. <i>Alexander Gisbrecht, Jivko Dimitrov, Valery Kochev</i> . AMPEROMETRIC ASSESMENT OF OXYGEN CONCENTRATION IN LIQUID AND GASEOUS PHASES. IMPLEMENTATION IN BIOLOGY AND MEDICINE	5
2. <i>Evgeni Syrakov, Jens Bonewitz</i> . SOME INTEGRAL CHARACTERISTICS OF INTERACTION IN THE ATMOSPHERE BOUNDARY LAYER AT DIFFERENT IN DEPENDANCE OF EARTH PROFILES	20
3. <i>Evgeni Syrakov, Jens Bonewitz, Milen Tsankov</i> . SOME ASPECTS OF INFLUENCE OF CROSS AND LONGITUDINAL FLOW ABOUT OROGRAPHIC-THERMAL HORIZONTAL NONHOMOGENEITIES FOR SYNOPTIC PROCESSES	31
4. <i>Evgenia Valcheva</i> . ELECTRONIC STRUCTURE AND RESONANT TUNNELING IN STRAINED AlN/GaN SUPERLATTICES	46
5. <i>Guergana Guerova</i> . WATER VAPOUR ANOMALY DURING THE 2003 EUROPEAN SUMMER	58
6. <i>Ivanina Todorova, Anton Tonev, Lilia Vladimirova-Mihaleva, Valery Kochev</i> . EFFECT OF IONIZING GAMMA RADIATION ON THE FERRITIN ACTIVITY	68
7. <i>Karina Mitarova, Viktoria Milkova</i> . ELECTRO-OPTICS OF COLLOID / POLYMER SYSTEMS FOR CONTROLLED DRUG RELEASE	89
8. <i>Nikolay Zografov, Nikolay Tankovskiy</i> . EXAMINATION OF THE LIQUID-AIR INTERFACE PROPERTIES BY OSCILLATING PENDANT DROPLET UNDER ELECTRIC FIELD INFLUENCE TECHNIQUE – A Q -FACTOR APPROACH	103
9. <i>Rilka Valcheva, Elisaveta Peneva</i> . SENSITIVITY TO THE PARAMETRIZATION OF CUMULUS CONVECTION IN THE REGCM4.3 SIMULATIONS FOCUSED ON BALKAN PENINSULA AND BULGARIA	113
10. <i>Anastasiya Stoycheva, Stilian Evtimov</i> . DIAGNOSTICS OF SOFIA FOGS FOR 1992–2012 PERIOD	132
11. <i>Tatyana Avdjieva, Radina Petrova</i> . DYNAMIC CRACK TOUGHNESS OF HIGH CARBON STEELS	146
12. <i>Valery Kochev</i> . CHOLESTEROL – THE TWO-FACED JANUS OF EUKARYA	161
13. <i>Victor Atanasov</i> . THE SHAPE–SCHRÖDINGER EQUATION ON AN ELASTIC MEMBRANE	183
14. <i>Vessela Dimova, Snejana Kirova</i> . ASSIMILATION THE CONCEPT OF „FIELD“ IN STUDYING THE ELECTROMAGNETIC PHENOMENA IN HIGH SCHOOL	190

СЪДЪРЖАНИЕ

1. <i>Александър Гизбрехт, Живко Димитров, Валери Кочев</i> . АМПЕРОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА КИСЛОРОДА В ТЕЧНИ И ГАЗОВИ ФАЗИ. ПРИЛОЖЕНИЯ В БИОЛОГИЯТА И МЕДИЦИНАТА	5
2. <i>Евгени Сираков, Йенс Боневци</i> . НЯКОИ ИНТЕГРАЛНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА АТМОСФЕРНИЯ ГРАНИЧЕН СЛОЙ ПРИ РАЗЛИЧНИ ПО ТИП ЗЕМНИ ПОВЪРХНОСТИ	20
3. <i>Евгени Сираков, Йенс Боневци, Милен Цанков</i> . НЯКОИ АСПЕКТИ НА ВЛИЯНИЕ НА НАПРЕЧНОТО И НАДЛЪЖНОТО ОБТИЧАНЕ НА ОРОГРАФСКО-ТЕРМИЧНИ ХОРИЗОНТАЛНИ НЕЕДНОРОДНОСТИ ВЪРХУ СИНОПТИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ	31
4. <i>Евгения Вълчева</i> . ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА И ПРОЦЕСИ НА РЕЗОНАНСНО ТУНЕЛИРАНЕ В НАПРЕГНАТИ СВРЪХРЕШЕТКИ ОТ AlN/GaN	46
5. <i>Гергана Герова</i> . ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВОДНАТА ПАРА ПО ВРЕМЕ НА ТОПЛИННАТА ВЪЛНА ПРЕЗ 2003 ГОДИНА	58
6. <i>Иванина Тодорова, Антон Тонев, Лилия Владимирова-Михалева, Валери Кочев</i> . ВЛИЯНИЕ НА ЙОНИЗИРАЩО ГАМА-ЛЪЧЕНИЕ ВЪРХУ ДЕЙСТВИЕТО НА ФЕРИТИНА	68
7. <i>Карина Митарова, Виктория Милкова</i> . ЕЛЕКТРООПТИКА НА КОЛОИД / ПОЛИМЕРНИ СИСТЕМИ ЗА КОНТРОЛИРАН ПРЕНОС НА ЛЕКАРСТВА	89
8. <i>Николай Зографов, Николай Танковски</i> . ИЗСЛЕДВАНЕ СВОЙСТВАТА НА ИНТЕРФЕЙСА ТЕЧНОСТ-ВЪЗДУХ С ТЕХНИКАТА НА ОСЦИЛИРАЩА КАПКА ПОД ВЛИЯНИЕ НА ЕЛЕКТРИЧНО ПОЛЕ – ПОДХОД ЧРЕЗ Q-ФАКТОР	103
9. <i>Рилка Вълчева, Елисавета Пенева</i> . ЧУВСТВИТЕЛНОСТ КЪМ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯТА НА КУМУЛУСОВАТА КОНВЕКЦИЯ В СИМУЛАЦИИТЕ С REGCM4.3 ЗА ТЕРИТОРИЯТА НА БАЛКАНСКИЯ ПОЛУОСТРОВ И БЪЛГАРИЯ	113
10. <i>Анастасия Стойчева, Стилиян Евтимов</i> . ДИАГНОСТИКА НА МЪГЛИТЕ В СОФИЯ ЗА ПЕРИОДА 1992–2012 ГОДИНА	132
11. <i>Татяна Авджиева, Радина Петрова</i> . ДИНАМИЧНА ПУКНАТИНОУСТОЙЧИВОСТ НА ВИСОКОВЪГЛЕРОДНИ СТОМАНИ	
12. <i>Валери Кочев</i> . ХОЛЕСТЕРОЛЪТ – ДВУЛИКИЯТ ЯНУС НА EUKARYA	146
13. <i>Виктор Атанасов</i> . УРАВНЕНИЕТО НА ФОРМАТА–ШРЪОДИНГЕР ВЪРХУ ЕЛАСТИЧНА МЕМБРАНА	183
14. <i>Весела Димова, Снежана Кирова</i> . УСВОЯВАНЕ НА ПОНЯТИЕТО „ПОЛЕ“ ПРИ ИЗУЧАВАНЕ НА ЕЛЕКТРОМАГНИТНИТЕ ЯВЛЕНИЯ В СРЕДНОТО УЧИЛИЩЕ	190

АМПЕРОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА КИСЛОРОДА В ТЕЧНИ И ГАЗОВИ ФАЗИ. ПРИЛОЖЕНИЯ В БИОЛОГИЯТА И МЕДИЦИНАТА

АЛЕКСАНДЪР ГИЗБРЕХТ¹, ЖИВКО ДИМИТРОВ¹, ВАЛЕРИ КОЧЕВ²

¹ *Институт по Електроника, БАН,*

² *Катедра „Атомна физика“, Група „Медицинска физика и биофизика“,
Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“*

Александър Гизбрехт, Живко Димитров, Валери Кочев. АМПЕРОМЕТРИЧНО
ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА КИСЛОРОДА В ТЕЧНИ И ГАЗОВИ ФАЗИ.
ПРИЛОЖЕНИЯ В БИОЛОГИЯТА И МЕДИЦИНАТА

Статията е посветена на разработването на система за регистрация на парциалното налягане на кислорода в течни и газови среди. Устройството се базира на познатата като кларков електрод електрохимична схема, работеща в амперометричен режим. Детектиращата част се състои от електрохимична клетка, съдържаща платинов работен електрод и Ag/AgCl сравнителен електрод. Датчикът е изолиран от външната среда с тefлонова мембрана, което е особено важно при изследването на течни фази, съдържащи вещества, възстановяващи се в близост до стандартния редокс потенциал на кислорода. Като примери са показани някои анализи на съдържанието на кислород в химични и биологични системи, а така също и измервания на дифундиращия през кожата кислород, носен от кръвоносната система. В началото на работата е направен обзор на методите за определяне на кислорода и приложенията им за целите на биологичния и медицинския мониторинг.

Alexander Gisbrecht, Jivko Dimitrov, Valery Kochev. AMPEROMETRIC ASSESMENT OF
OXYGEN CONCENTRATION IN LIQUID AND GASEOUS PHASES. IMPLEMENTATION IN
BIOLOGY AND MEDICINE

Construction and major principles of operation of a set-up, suitable for oxygen concentration analysis in chemically and biologically relevant samples are presented in the paper. The device is based on the well-known electrochemical Clark electrode scheme, operating in amperometric mode.

За контакти: Александър Гизбрехт, Институт по електроника, БАН, София,
бул. Цариградско шосе 72, тел.: +359 887834893, E-mail: aig@abv.bg

The detector part consists of electrochemical cell comprising platinum working electrode and Ag/AgCl as a reference. The cell is isolated from the outer media by a teflon membrane, thus avoiding interference with substances which are reduced at potentials close to the redox potential of O₂. Some examples of oxygen analysis of chemical and biological samples, as well as transcutaneous measurements of the blood stream saturation are given. A short review of methods for oxygen monitoring in biology and medicine is present at the beginning.

Keywords: oxygen concentration analysis, Clark electrode, transcutaneous pO₂ monitoring
PACS numbers: 87.19.Nn; 87.23.-n; 87.80.-y.

1. ВЪВЕДЕНИЕ

1.1. ЗНАЧИМОСТ НА ПРОБЛЕМА ЗА РЕГИСТРАЦИЯ НА КИСЛОРОДНОТО СЪДЪРЖАНИЕ В РАЗЛИЧНИ СРЕДИ – ХИМИЧЕН, БИОХИМИЧЕН, ЕКОЛОГИЧЕН И МЕДИЦИНСКИ АСПЕКТ

Окислително-редукционните процеси играят изключително важна роля между процесите, които протичат в биосферата [1]. Познаването на кислородното съдържание за различни реакции е важен обект на изследвания от областта на химията, биологията, физиологията, медицината, екологията както с фундаментален, така и с приложен характер. В тази връзка е от особено значение точното дефиниране на кислородното съдържание в различни среди.

Ролята на кислорода като окислител в живите организми е добре позната. Именно с появата му в земната атмосфера [2] започва развитието на еукариотните организми, което е една от най-съществените стъпки в биеволюцията [3]. Освен чрез директен пренос на електрони редокс реакциите се извършват също така чрез прехвърляне на водородни атоми (или йони) или в комбинация с кислород [4]. При болшинството аеробни бактерии разграждането на хранителните вещества до крайните продукти CO₂ и H₂O става именно с участието на кислорода. Известно е, че клетките на мозъчната кора, на бъбречната кора и др. се нуждаят от много голямо количество енергия, която се доставя само по пътя на аеробното окисление. Мозъчните клетки употребяват 25% от необходимия за цялото човешко тяло кислород. При по-кой кислородна консумация от 1 l.min⁻¹ задоволява нуждите на човешкия организъм, а при физическо натоварване нараства 15–20 пъти.

В биологията количеството разтворен кислород е един от най-важните показатели за живите организми, обитаващи водната среда [5]. Изменението на кислородната концентрация може да доведе до изменение в прилежащите биоценози и локалната екосистема, следователно контролът за съдържанието на кислород е необходим както в природните, нетретирани води, така и в подлежащи на пречистване води, замърсени от антропогенна дейност.

Разтворимостта на кислорода в повечето течности, включително и във водата, се описва приблизително чрез законите за разтваряне на идеалните газове и при налягания, близки до атмосферното, тя е малка (от порядъка на $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) и намалява с повишаване на температурата [6]. Повишаване нивото на концентрация на разтворени вещества и органични вещества намалява разтворимостта на кислорода. Както недостигът, така и излишъкът на разтворен кислород са рискови фактори за водните организми. Поради това по количеството му може да се съди за качеството на водите.

Кислородът е най-разпространеният окислител в химията на горивните процеси [7]. Ето защо определянето на неговото съдържание в различни горивни смеси е много важно както от химична, така и от екологична гледна точка. Целта е поддържане на оптимално съотношение между елементите на горивната смес. По тази причина в редица приложения е задължително, а в други препоръчително да се извършва непрекъснат контрол на кислородната концентрация в зоната на горене.

От медицинска гледна точка мониторинг на кислородното съдържание е от изключителна важност при провеждането на операции, изследването на оросяването на периферните тъкани, отглеждането в кувьози на недоносени новородени с цел предотвратяването на тежки поражения върху мозъка при понижено кислородно съдържание (хипоксия), а при предозирането с кислород (хипероксия) – върху зрителния апарат и белите дробове. Именно необходимостта от мониторинг при недоносени новородени е била първоначално главната причина за разработването на кислородни сензори, които с помощта на катетър се въвеждат в пълната артерия. Естествено, и трансфузионното измерване, и въвеждането на сензори в кръвоносните съдове създават опасност за наранявания и инфекции. Ето защо от десетилетия се търсят алтернативни методи за неинвазивно изследване на кислородното съдържание.

1.2. ФИЗИЧНИ И ХИМИЧНИ МЕТОДИ ЗА ИЗМЕРВАНЕ НА КИСЛОРОДНАТА КОНЦЕНТРАЦИЯ

Понастоящем са известни много методи за определяне състава на течности и газове, и в частност – за измерване на кислородната концентрация [8, 9]. Според начина на анализ методите може да се разделят на няколко групи: физични, химични, електрохимични. Тази класификация е доста условна, тъй като повечето от методите се преплитат помежду си.

Химични методи

В аналитичната химия са известни различни косвени начини за намиране активността на кислорода с помощта на редокс реакции, в които той участва заедно с други окислители.

Метод на Винклер (С. А. Winkler). Този метод намира най-голямо приложение в анализа на водите, при който в края на реакцията спектрофотометрично се измерва съдържанието на йод в реакционната смес, което е еквивалентно на кислородното количество. Макар да притежават добра (до 10^{-3} g.l⁻¹ разтвор) точност и апаратурна опростеност, този метод страда от някои недостатъци, като усложнена процедура, трудна автоматизация, влияние на странични вещества, присъстващи в разтвора.

Хемилуминесцентен анализ. От една страна, този метод може да бъде отнесен към каталитичните методи за анализ, а от друга, към раздела на луминесцентните методи. Явлението хемилуминесценция се използва в аналитичната химия за определяне количествата на различни вещества, като H_2O_2 , O_2 , органични съединения и др.

Физични методи

От сензорите, изградени върху изцяло физични принципи, като най-прецизни се считат тези, основани на изотопните и масспектрометричните методи за изследване на наличието на кислород. Но те изискват сложна и скъпа апаратура, както и по-дълго време за анализ.

Масспектрометрични датчици. В датчиците от този тип се използва йонен източник за получаване на поток от йони в газова фаза, които се разделят на йони с различно съотношение маса/заряд.

Датчици на оптичен принцип. Най-бързодействащи при анализ на газове и течни среди са сензорите, изградени на оптически принципи. Действието на оптичните датчици е основано на поглъщането на светлина от газовете в конкретна спектрална област. За всеки газ съществува максимум на поглъщането при определена дължина на вълната. Това позволява да се изработят датчици с специфична селективност. Недостатък на тези датчици е силната им зависимост от изменението на параметрите на външната среда, такива като влажност, налягане и температура, което утежнява и без това сложната им конструкция и довежда до по-големи маса, габарити и енергопотребление. Това обуславя и сравнително високата им цена.

Луминесцентен метод (Luminescent Dissolved Oxygen). Принципът на измерване за този метод е базиран на физичното явление луминесценция. Ако се избере комбинация от подходящ луминофор и подходяща дължина на вълната, предизвикваща възбуждане, интензивността на луминесценцията

и времето, което е необходимо за гасенето ѝ, ще зависят от кислородната концентрация около луминофора. Този параметър подлежи на измерване и е свързан с кислородната концентрация в разтвора. Методът е подходящ за измерване на разтворен кислород във вода. Предимства: липса на кислородна консумация, бързодействие, няма нужда от опресняване на електролита, влиянието на замърсеността в зоната на измерване не повлиява на точността (както в електрохимичните сензори), устойчивост спрямо присъствието на H_2S (който поврежда електрохимичните сензори), механична устойчивост. Като недостатък може да се посочи по-високата му цена.

Пулсоксиметри. В медицината широко разпространение в последно време добиха фотометричните методи за измерване на количеството окислен хемоглобин HbO_2 . Тези методи се използват в устройства, наречени „пулсоксиметри“. Те отчитат корелацията на поглъщането при две дължини на вълната – в червената област на видимия спектър за HbO_2 и в инфрачервената за Hb . Окисленият хемоглобин поглъща повече в инфрачервената област и по-малко в червената. Обратно, деоксигенираният хемоглобин поглъща повече в червената и по-малко в инфрачервената част на спектъра. Пулсоксиметрите използват два светлинни източника (светодиоди), излъчващи на 660 nm и 940 nm. Те се поставят на достатъчно прозрачно и кръвоснабдено място от тялото, като пръст или ухо. Срещу тези светодиоди се поставя фоточувствителен елемент, който регистрира интензитета на преминалата червена и инфрачервена светлина. Данните след това постъпват в анализатор, който сравнява получената информация с таблични данни, измерени експериментално, и се изчислява процентно количеството на окисления хемоглобин в кръвта. Освен това с измерване на пулсациите на интензитета на червената светлина може да се определи честотата на сърдечния ритъм. Този метод се характеризира с опростен начин за измерване и ниска цена на апаратурата, което го прави подходящ за използване в масовата медицинска практика. За съжаление обаче той не притежава достатъчно добра точност за взимането на медицински решения в спешни ситуации.

Термомагнитни датчици. Те са основани върху изменението на магнитните свойства на молекулите в някои газове в зависимост от температурата. Датчици от този тип имат редица удобства както от гледна точка на дългия им ресурс на работа, така и от отсъствието на необходимост от калибриране. Те обаче притежават и редица недостатъци в сравнение с електрохимичните кислородни сензори, като например, по-малка чувствителност, лоша селективност, високо енергопотребление (свързано с необходимостта от нагриване на газовата смес), зависимост на електрическия сигнал от положението им в пространството.

Термокондуктометричен метод. Този метод се базира на зависимостта на топлопроводността на газа от неговата концентрация в газовата смес.

Главният му недостатък е отсъствието на каквато и да била избиращелност. Тези датчици се използват в бинарни газови смеси, когато е известно от какви газове се състои сместта и е нужно да се определи само тяхното съотношение.

Електрохимични методи

Електрохимичното определяне на кислорода предлага редица преимущества пред другите методи. Най-съществените от тях са: по-малка инертност, даваща възможност за наблюдение на бързопротичащи процеси; опростена и надеждна измерителна схема; висока селективност и отстраняване въздействието на други реагенти с използването на селективни полимерни мембрани.

Тъй като статията е посветена на разработването на система за регистрация именно на основата на електрохимичните датчици, в следващата глава ще бъдат разгледани по-подробно няколко метода от аналитичната електрохимия за определяне на кислородната концентрация [10–12].

2. МЕТОДИ НА АНАЛИТИЧНАТА ЕЛЕКТРОХИМИЯ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА КИСЛОРОД

Електрохимичните датчици за кислород се разделят на полярографски и галванични. Главното предимство на полярографските датчици е малкият размер на работния електрод. Като недостатъци могат да се посочат следните: необходимост от честа смяна на електролита в процеса на експлоатация, необходимост от точно поддържане на напрежението. Галваничните датчици за кислород притежават висока селективност и не се нуждаят от външен източник на захранване. Изходният сигнал на датчиците от този тип е право пропорционален на парциалното налягане на кислорода, поради което за обработката му не са необходими сложни електрически преобразуватели. В най-простия случай, за да се измери кислородната концентрация, може да се включи микроамперметър. Малките им размери, независимостта на изходния сигнал от положението им в пространството, заедно с тяхната енергийна независимост ги прави незаменими в портативните газоанализатори.

2.1. ПОЛЯРОГРАФИЯ С ЖИВАЧЕН КАПЕЦ ЕЛЕКТРОД

Полярографският метод за изследване състава на разтворите се основава на анализа на волтамперните характеристики на окислително-възстановителните (редокс) реакции, протичащи върху работния електрод. Той е

предложен от Я. Хейровски [13]. За разлика от другите аналитични методи, при полярографията приложеният потенциал определя вида на протичащите реакции, а големината на тока ги характеризира количествено. Това дава възможност за едновременен контрол и измерване. Хейровски изучава електрохимичното поведение на повърхността на живачен (Hg) капещ електрод (Dropping Mercury Electrode, DME) в зависимост от приложения потенциал и химичните процеси в разтвора.

Класическата двуелектродна полярографска клетка е съставена от работен (индикаторен) електрод (в случая DME) и сравнителен електрод, спрямо който се отчитат потенциалите. При ниски съпротивления на електролита той служи и за отвеждане на слабите токове, течащи през клетката. Освен стандартния водороден електрод (NHE или SHE) и каломеловия (SCE), в зависимост от условията на експеримента, за сравнителни електроди се използват и други комбинации от метали и техните соли (напр. Ag/AgCl). Обикновено е прието с термина полярография да се означават именно волтамперометрични изследвания с помощта на DME.

Живачният капещ електрод притежава характерни особености, които му отреждат важна роля между останалите електрохимични инструменти и обуславят широкото му използване в съвременните изследвания. По важните от тях са: 1) гладка повърхност на течно-течната граница Hg/електролит, задаваща добри гранични условия; 2) непрекъснато обновяване на повърхността през няколко секунди, минимизиращо проблемите със „замърсяването“ (напр. отлагането на редуцирани метални йони) на електродната повърхност; 3) висока стойност на свръхпотенциала за водород, създаваща условия за добра поляризация, т.е. DME може да се използва в по-широк обхват от +0,2 до -2,6 V (докато Pt се използва от +0,9 до -0,8 V). Токът, преминаващ през клетката, се измерва от галванометър, а напрежението, подавано на клетката, се регулира посредством делителя на напрежение. Протичането на електричен ток, както е известно, се дължи на придвижването на заряди в съответните фази. За електролитите например той се обуславя от преместването на йоните, а за металите – от движението на електроните. При електрохимичната клетка необходимо условие за протичане на ток във веригата ще бъде наличието на хетерогенен пренос на заряд през граничната повърхност електрод/електролит. Този процес се осъществява в приелектродния слой, където високите стойности на електричното поле (породено от зададено външно напрежение) създават условия за активация на електронните обвивки на намиращите се там йони или неутрални частици. В резултат на това върху повърхността на електрода (в зависимост от неговия потенциал) се извършват окислителни или възстановителни реакции, съпроводени от хетерогенен електронен пренос. Колкото по-голям е броят на активираните частици, толкова по-висока ще бъде скоростта на електрохимичната реак-

ция, респективно стойността на ток във веригата. Тази пропорционалност между скоростта на реакцията и тока се дава от уравнението на Фарадей:

$$dN/dt = i/nF,$$

където N е броят на моловете, i – токът, n – броят електрони за 1 mol, $F = 96484,55$ C/mol е константа на Фарадей.

Възстановяването на кислорода върху работния електрод (WE) е изобщо сложен процес, който протича през няколко стадия. Полярограмата има вида, показан на фиг. 1. Тя се състои от две вълни, първата от които съответства на двуелектронния процес



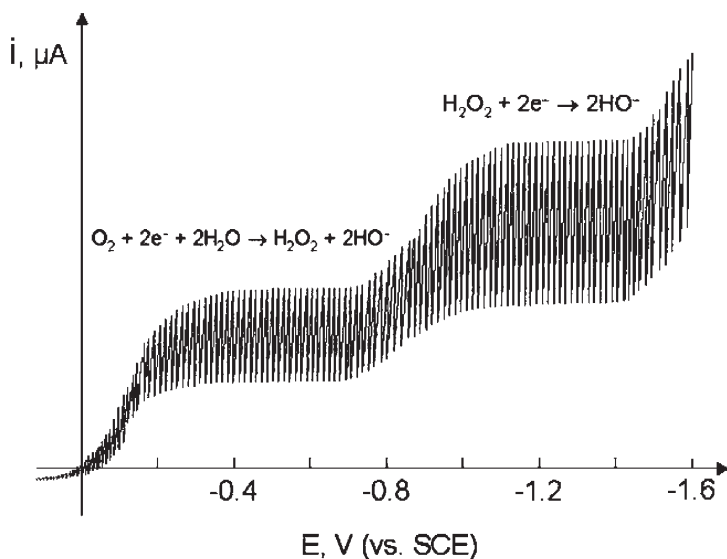
а втората (при потенциали, по-отрицателни от $-0,8\text{V}$) отразява двуелектронната редукция на водородния пероксид:



На практика обаче се оказва възможно процесът да бъде описан от едно сумарно уравнение на 4-електронно възстановяване:



чийто ток отговаря на сумата от крайните токове на двата стадия.

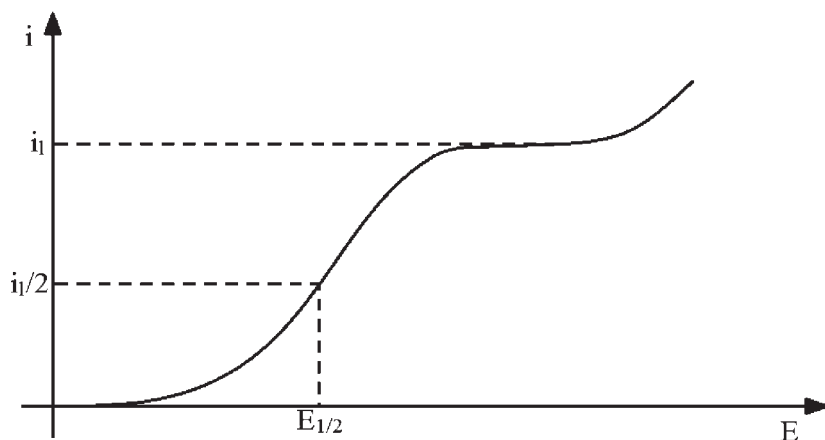


Фиг. 1. Полярограма на кислородна редукция върху DME

С развитието на полярографската техника съществени промени претърпяват и схемите за регистрация на кислорода. Първоначалните конструкции, използващи DME, са модифицирани с твърдотелни работни електроди от сребро (Ag), злато (Au) или платина (Pt). Тяхното широко разпространение се дължи на редицата удобства, които предлагат в сравнение с живака (на първо място по-висока химична и биологична инертност, за разлика от токсичния Hg). При тези електроди обаче се налага да се отстрани неблагоприятното влияние на нестабилността на приелектродния дифузионен слой. За тази цел се използват въртящи се електроди, които осигуряват постоянни стационарни условия и минимална дебелина на слоя. Освен това трябва да се обърне внимание, че повърхността на твърдите електроди не се обновява в процеса на измерването, както при DME. Това оказва влияние върху процеса на възстановяване поради образуването на различни повърхностни съединения.

2.2. ВОЛТАМЕТРИЧЕН АНАЛИЗ

В зависимост от химичната природа на участващите вещества, състав на електролита и материал на електрода, електрохимичната реакция изисква определена енергия на активация. За всяко вещество съществува дадена минимална стойност на потенциала на електрода, при който реакцията започва да тече с измерима скорост. Зависимостта на тока (напр. катодния, т. е. тока на възстановяване) от потенциала е показана схематично на фиг. 2. Тя се нарича полярографска вълна и както се вижда, има S-образна форма, като в някакъв интервал на потенциала токът се мени от 0 до пределната стойност i_l .



Фиг. 2. Волтамограма на кислородна редукция върху въртящ се платинов електрод

Положението на кривата се описва от т. нар. потенциал на полувълната ($E_{1/2}$), съответстващ на половината от i_l . За разлика от потенциала на началото на процеса и потенциалите на платото, $E_{1/2}$ не зависи от концентрацията на анализа или размесването на разтвора и е константа, характеризираща даденото вещество. Платото отговаря на насищане на реакцията, при което всички молекули от разтвора, достигнали до електрода, се възстановяват. При тези условия големината на тока зависи вече не от скоростта на електрохимичната реакция, а от процесите на пренос на веществото. По-нататъшното увеличение на потенциала води до ново нарастване на тока, свързано с възстановителната реакция на друго вещество от разтвора с по-отрицателен потенциал на възстановяване. Ясно е, че по такъв начин е възможно да бъде определяно качествено (по $E_{1/2}$) и количествено (по i_l) наличието на различни вещества в разтвора.

Както и при много други методи, изследването на една електрохимична система обикновено се извършва, като се поддържат постоянни определени параметри на системата и се следи нейното поведение при промяната на една контролирана величина. От гледна точка на електричните променливи например могат да се разглеждат най-общо два типа измервания:

1) *потенциометрични*, за които $i = 0$ и потенциалът E се определя като функция на концентрацията. Поради липсата на фарадееви процеси в този случай потенциалът зависи предимно от термодинамичните свойства на системата;

2) *амперометрични*, при които се изследва зависимостта на тока от промените в състоянието на клетката при прилагането на някакво въздействие (напр. стъпалообразно изменение на потенциала).

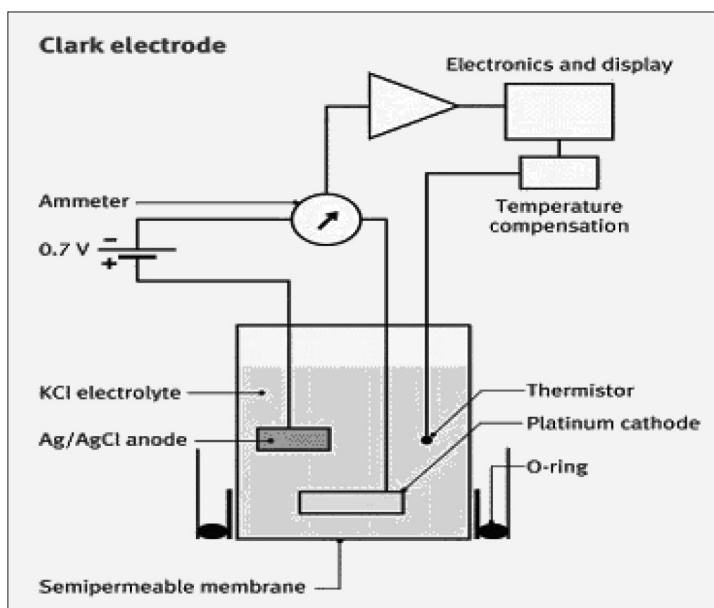
По-широко разпространение са получили такива методи, при които потенциалът на работния електрод следва предварително зададена програма. Той може да се поддържа постоянен или да се мени с времето по определен начин (стъпално, импулсно, осцилиращо, линейно и т.н.), а токът се измерва като функция на времето или потенциала.

2.3. АМПЕРОМЕТРИЧЕН ЕЛЕКТРОД НА КЛАРК

Може да се каже, че повечето от рутинните електрохимични техники за определяне на кислорода са ориентирани към използването предимно на амперометричен вариант. Регистрацията на кислородната концентрация става посредством измерване на тока през електрохимичната клетка при постоянно подадено напрежение върху WE, равно на потенциала на възстановяване на кислорода.

Особено внимание трябва да се обърне на класическия „електрод на Кларк“ [14], който революционизира експериментите, свързани с кислород-

ното отделяне при фотосинтезата. През 1956 г. Кларк пръв предлага да се куплира газопроницаема мембрана с електрохимичен платинов електрод, чувствителен към кислород, разделени от тънък слой индиферентен електролит (фиг. 3). За проникването на кислорода през мембраната и насищането на електролита са необходими от 3 до 15 s, което обуславя забавянето на измерването.



Фиг. 3. Принципна схема на установка за измерване на съдържанието на кислород в течна фаза с електрод на Кларк

От друга страна, на основата на кларковия амперометричен електрод П. Жолио (P. Joliot) [15] разработва електрохимичен метод за регистрация на бързите изменения в кислородното отделяне при фотосинтезата. Характерно за конструкцията на неговата клетка е голямата площ на катода, предизвикваща значителна автоконсумация. При малък обем на разтвора това води до бързо изчерпване на кислорода, поради което системата реагира практически на скоростта на кислородната продукция. Така става възможно да се определи не само стационарното количество кислород, но и това, отделено при подаването на кратки възбуждащи светкавици.

2.4. ГАЛВАНИЧЕН КИСЛОРОДЕН ЕЛЕКТРОД

Един доста разпространен вариант на кислороден датчик се реализира с помощта на галваничен елемент (англ. galvanic cell). Това е електрохимична система, състояща се от метални електроди – катод (най-често от благороден метал) и оловен анод, потопени в разтвор на калиева основа. Системата е в състояние да произвежда ток в присъствието на кислород. Големината на тока зависи линейно от концентрацията на кислорода в средата. Нейното широко използване се дължи на преимуществото, че не е необходимо захранване и поддържането ѝ е просто. Концентрацията на кислорода в газовите смеси влияе на срока ѝ за годност, затова времето за употреба понякога се задава в спецификациите с размерност „% часове“. Ако например срокът за експлоатация е 200 000 часа, това означава, че в атмосфера на чист кислород датчикът ще работи без проблеми приблизително 3 месеца, а в атмосферен въздух – около 15 месеца. Средната продължителност на живот на елемента в нормални условия е примерно една година, в продължение на която обаче трябва да се провежда редовна калибровка.

3. БИОХИМИЧНИ И МЕДИЦИНСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ, СВЪРЗАНИ С КОЛИЧЕСТВЕННОТО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КИСЛОРОДНОТО СЪДЪРЖАНИЕ

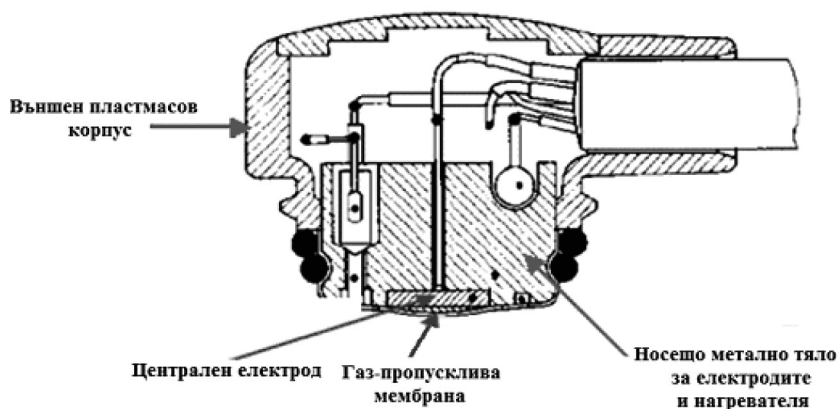
В медицината съществува метод, изграден на основата на електрохимичните датчици за определяне на артериалната кислородна концентрация. Този метод е известен под названието transcutaneous monitoring (TCM). Методът измерва артериалното pO_2 посредством дифузията на кислород през кожата, явление, открито от Герлах [16]. Установено било, че при локално нагряване на кожата, след достигане на равновесие, измереното на повърхността pO_2 съответства на артериалното налягане на кислорода. От своя страна то е пряко свързано с кръвното налягане, т.е. налягането, което кръвта упражнява върху стените на кръвоносните съдове. От уравнението за идеалния газ: $p_i V = n_i RT$ се вижда, че парциалното налягане на газа X_i е пропорционално на моларната му концентрация, т.е.

$$pX_i = p_i = (n_i/V)RT = [X_i]RT.$$

При наляганя, близки до атмосферното, уравнението може да се счита в сила и за pO_2 и pCO_2 . Методът позволява презкожно да се следи концентрацията на газовете в периферните съдове, което за редица заболявания е ценна диагностична информация. Важно условие за адекватното съответ-

ствие между артериалното pO_2 и измереното върху повърхността на кожата t_pO_2 е насищането с кръв на съдовете (хиперемия) в областта на датчика. Това става чрез поддържане на постоянна локална вазодилатация (съдоразширение). Тя може да бъде причинена както от химични агенти, предизвикващи иритация (възбуждане), така и посредством нагряване до 42° – 43° С, като вторият начин е за предпочитане. Така се постига максимален кръвен ток в този участък от кожата, което води до изравняване на pO_2 в артериалните и венозните окончания на капилярите – артериализация.

Детектиращата част на комбинираните O_2/CO_2 TCM уреди за транскожно детектиране на дифундиращите газове (t_pO_2 , t_pCO_2) съдържа следните основни възли: 1) твърдотелен газов потенциометричен CO_2 датчик; 2) амперометричен кислороден електрод (кларков тип), състоящ се от платинов катод и сребърен анод, покрити с газ-пропусклива мембрана, задържаща електролита между тях; 3) полупроводникови елементи за нагряване и отчитане на температурата. Тези елементи са поместени в общо метално тяло, обхванато от външен пластмасов корпус, снабден с маншета за прилепване към кожата (фиг. 4).



Фиг. 4. Устройство на измерителна глава за едновременно определяне на pO_2 и pCO_2 на фирмата “Radiometer-Copenhagen”

Усъвършенстването на твърдотелните микроелектронни технологии позволяват в един общ чип с миниатюрни размери да бъдат интегрирани различни сензорни елементи, като например: йон-селективни и рН електроди, датчици за O_2 и CO_2 и т. н. Един от най-известните производители на подобна специализирана апаратура е датската фирма “Radiometer-Copenhagen” Ltd.

4. ПРЕДВАРИТЕЛНИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

В Института по електроника на БАН са проведени експериментални измервания на дифузията на кислород през кожата чрез полярографски метод с използване на кислороден монитор ТСМ-2 от фирма “Radiometer-Copenhagen”, включващ датчик на Кларк с платинов катод и сребърен анод. Мембраната на електрода е в директен контакт с кожата, която се нагрива до температура около 40–43 °С. Под действие на температурата кислородът в капилярните съдове дифундира в епидермиса, а след това и в електролитната клетка, където и става измерването. Значението на налягането на кислорода в кръвта, измерено презкожно (t_pO_2), съответства на величината на артериалното pO_2 . Грешките в измерването на стойността на t_pO_2 зависят от дебелината на кожата, подкожния кръвоток, физиологичните фактори, влияещи върху доставката на O_2 към повърхността на кожата (намален сърдечен дебит, артериалното налягане, централна вазоконстрикция), физическо и емоционално натоварване. С тази цел, за намаляване на грешките в измервания на t_pO_2 датчикът на уреда се разполага на повърхността на кожата в местата с високо капилярно налягане (като например ръцете, дланите).

Най-напред е проведено измерване на началната концентрация на кислорода в кожата, която е била около 20 mmHg. Това представлява началната точка, след което започва повишаване на локалната температура в зоната на въздействие с помощта на нагревател, вграден в датчика. При продължителност на въздействието от 10 min е измерена температура 40 °С и ръст на локалната концентрация на кислорода в зоната на нагриването 1,8 пъти (измерено е 36 mmHg). При температура 43 °С ръстът на локалната концентрация на кислорода в зоната е повече от 2 пъти и достига величина 44 mmHg. Ограничението на температурата до 43 °С е обусловено от денатурацията в биотъканите.

Така предложеният метод за измерване на локалната концентрация на кислорода в кожата на основата на електрохимичните датчици позволява надеждното измерване на тази концентрация и ще бъде използван в следващите експериментални изследвания.

Благодарности. Части от това изследване са финансирани по договор ДНТС-01/0006/2012 с Националния фонд за научни изследвания.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Alberts, B. et al. *Molecular Biology of the Cell*, 4th ed. New York, 2002.
- [2] Фотосинтез, ред. Говинджи. Москва, 1987.
- [3] Bloch, K. *Cholesterol. Evolution of Structure and Function*. New York, 1985.
- [4] Nelson, D., M. M. Cox. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4th ed. New York, 2005.
- [5] Lodish, H. et al. *Molecular Cell Biology*, 5th ed. New York, 2003.
- [6] Mortimer, R. G. *Physical Chemistry*, 3rd ed. New York, 2008.
- [7] Carey, Fr. A. *Organic chemistry*, 4th ed. New York, 2000.
- [8] Бончев, П. Увод в аналитичната химия. София, 1985.
- [9] Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry*. New York, 2000.
- [10] Bagotsky, V. S. *Fundamentals of electrochemistry*, 2nd ed. NJ, 2006.
- [11] Bard, A. J., L. R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York, 1980.
- [12] Edmonds, T. E. *Chemical sensors*. New York, 1988.
- [13] Heyrovsky, J. *Chem. Listy*, 1922, **16**, 246.
- [14] Clark, L. C. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.*, 1956, **2**, 41.
- [15] Joliot, P. *Photochem. et Photobiol.*, 1968, **8**, 451.
- [16] Gerlach, V. *Arch. Anat. Physiol.*, 1851, 431–479.

Дата на постъпване: 14.01.2014 г.

Рецензент: доц. д-р Красимир Темелков, ИФТТ, БАН

НЯКОИ ИНТЕГРАЛНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА АТМОСФЕРНИЯ ГРАНИЧЕН СЛОЙ ПРИ РАЗЛИЧНИ ПО ТИП ЗЕМНИ ПОВЪРХНОСТИ

ЕВГЕНИ СИРАКОВ, ЙЕНС БОНЕВИЦ

*Катедра „Метеорология и геофизика”, Физически факултет,
Софийски университет “Св. Климент Охридски”*

Евгени Сираков, Йенс Боневитц. НЯКОИ ИНТЕГРАЛНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА АТМОСФЕРНИЯ ГРАНИЧЕН СЛОЙ ПРИ РАЗЛИЧНИ ПО ТИП
ЗЕМНИ ПОВЪРХНОСТИ

Изследвани са базови характеристики на ПГС – среден по височината коефициент на вертикален турбулентен обмен, височина, коефициент на съпротивление, коефициент на турбулентно триене над различни по тип земни повърхности – суша, море, орография. Определена е тяхната зависимост от геострофното или планинското число на Росби, външният параметър на стратификация и особеностите на подложната повърхност. Дадени са сравнения с експериментални данни.

Evgeni Syrakov, Jens Bonewitz. SOME INTEGRAL CHARACTERISTICS OF INTERAC-
TION IN THE ATMOSPHERE BOUNDARY LAYER AT DIFFERENT IN DEPENDANCE OF
EARTH PROFILES

Researched were basic characteristics of PBL – medial for height coefficient of vertical turbulence exchange, height, coefficient of resistance, coefficient of turbulent friction over different earth profiles – land, sea, orographic. It is defined their dependence from the geostrophic or mountain number of Rossby, the external parameter of stratification and the specialty of the ground profile. Comparisons with experimental data are given also.

Keywords: vertical exchange coefficient, height of PBL, resistance coefficient, friction coefficient, resistance laws, mountain Rossby number

PACS number: 92.60 ± e

За контакти: Евгени Сираков, Катедра „Метеорология и геофизика”, Физически факултет, Софийски университет “Св. Климент Охридски”, бул. „Джеймс Баучър“ 5, София 1164, тел.: +359 2 8161-312, E-mail: esyrakov@phys.uni-sofia.bg

1. УВОД

В настоящата работа се разглеждат основни интегрални характеристики на обменните турбулентни процеси в планетарния граничен слой (ПГС).

Ще започнем с осреднения по височина коефициент на вертикален турбулентен обмен $\bar{k} = (1/H) \int_0^H k_z dz$ и височината H на ПГС.

Въз основа на метод на интегрална параметризация, базиран на уравнението на турбулентната кинетична енергия, явният вид на \bar{k} и H на стратифициран, баротропен ПГС се определя в [1–3]:

$$\bar{k} = k_0 \Phi^2, H = H_0 \Phi, \Phi = \frac{1}{\sqrt{mS} + \sqrt{mS^2 + 1}}, \quad (1)$$

където

$$k_0 = 2m \frac{G_0^2}{f}, \sqrt{m} = P_1 c_{g_0}; H_0 = 2\pi \sqrt{m} \frac{G_0}{f} \quad (2)$$

са стойностите на \bar{k} , H и коефициента на съпротивление $c_g = u_* / G_0$ при безразлична стратификация ($S = 0$), $P_1 = 0,4$. Тук $S = \beta \delta \theta / f G_0$ е интегрален външен параметър на температурна стратификация, $\delta \theta = \theta_H - \theta_0$ е дефект на температурата в ПГС, β и f са съответно параметър на конвекция и параметър на Кориолис, k_z – коефициент на вертикален турбулентен обмен в ПГС, $G_0 = (u_{g_0}^2 + v_{g_0}^2)^{1/2}$ – модул на геострофния вятър при земята, θ_0 – приземна стойност на потенциалната температура θ .

Тук трябва да се различават два вида турбулентни режими в ПГС. При хоризонтално еднородна турбулентност (над равна земна повърхност – суша, море) k_z зависи само от вертикалната координата z , а \bar{k} и H са постоянни величини. Тези условия се нарушават над орографско и термично нееднородна земна повърхност, когато k_z освен от z зависи и от хоризонталните координати x, y , съответно \bar{k} и H зависят също от x, y .

Целта на настоящата работа е конкретизиране на вида и анализ на свойствата на \bar{k} и H (и производни от тях интегрални характеристики) над различна по тип земна повърхност както еднородна – суша, море, така и при наличие на орография и хоризонтални термични нееднородности, а също сравнение на резултатите с експериментални данни.

2. КОЕФИЦИЕНТ НА СЪПРОТИВЛЕНИЕ В ПГС

В (1) и (2) фигурира коефициентът на съпротивление c_{g_0} , описващ процесите на взаимодействие в ПГС при безразлична стратификация ($S = 0$). Важна задача е определянето вида на c_{g_0} над изброените по-горе различни по тип земни повърхности.

Ще започнем със случая на хоризонтално еднородна повърхност – суша, където $c_{g_0} = c_{g_0}(R_0)$ е функция на геострофното число на Росби: $R_0 = \frac{G_0}{fz_0}$, тук z_0 е параметър на микрогрападост. За определяне на явната зависимост на c_{g_0} от R_0 ще използваме законите на съпротивление при безразлична стратификация ($S = 0$), получени чрез двуслоен модел на ПГС: приземен слой (ПС) при $z \leq h_{S_0}$ и Екманов слой над него $z \geq h_{S_0}$ (вж. [3, 4]):

$$\chi \frac{\cos \alpha_0}{c_{g_0}} = \ln(R_0 c_{g_0}) - A_0, -\chi \frac{\sin \alpha_0}{c_{g_0}} = B_0, B_0 = 1/\sqrt{2k_{s_0}}, \quad (3)$$

където $\chi = 0,4$ е константа на фон Карман, A_0 и B_0 , $k_{s_0} = \chi u_* h_{S_0}$ и h_{S_0} са съответно стойности на универсалните функции, вертикалният коефициент на турбулентен обмен и височината на ПС при безразлична стратификация, $\alpha_0 = \alpha_0(R_0)$ е ъгълът между приземния геострофен вятър при безразлична стратификация в ПГС, u_* – динамична скорост.

Определянето на параметрите A_0, B_0 се базира на съвместно разглеждане на законите на съпротивление (3) с височината на ПС [3]. В общия случай на стратифициран ПС

$$H_s = \frac{\eta}{B(\mu)}, \quad (4)$$

където $H_s = \frac{h_s}{\lambda}$, $\lambda = \frac{\chi u_*}{f}$ – Екманов мащаб за дължина, h_s – височина на стратифициран ПС, μ – вътрешен параметър на стратификация в ПГС, $B(\mu)$ – универсална функция в законите на съпротивление в стратифициран ПГС, $\eta = 0,1$. В нашия случай на безразлична стратификация (при $\mu = 0$, $B = B_0$) и (4) приема вида

$$H_{S_0} = \eta/B_0, \quad (5)$$

където H_{S_0} е безразмерната височина на приземния слой при безразлична стратификация.

Комбинирайки сега (5) с (3), определяме вида на параметрите A_0, B_0 и H_{S_0} :

$$A_0 = -1/2\eta - \ln(2\chi\eta^2), B_0 = 1/2\eta, H_{s0} = 2\eta^2 \quad (6)$$

При така определените стойности за A_0 и B_0 законите на съпротивление (3) представляват система от две нелинейни, трансцедентни уравнения за определяне зависимостта на неизвестните величини c_{g0} и α_0 от R_0 .

Горните резултати касаят параметризация на ПГС над суша. При параметризация над море трябва да се отчете, че z_0 не е независим външен параметър и съгласно формулата на Чарнок се изразява във вида

$$z_0 = c_m u_*^2 / g, \quad (7)$$

поради което числото на R_0 се заменя с числото на Летау $L_e = g/fG_0$, като връзката между тях е

$$R_0 = L_e / c_m c_d^2, \quad (8)$$

където g е земното ускорение, $c_m = 0,011$ (вж. [5]).

Формула (7) описва режима на развито (интензивно) вълнение. В пообщия случай при отчитане както на развито вълнение, така и при вискозно обтичане

$$z_0 = \frac{u_*^2}{g} f_0\left(\frac{v_g}{u_*}\right). \quad (9)$$

където v_g е коефициент на молекулен вискозитет на въздуха. След разлагане на $f_0(x)$ в ред на Маклорен при неголеми значения на аргумента в околността на точка $x = 0$ (съответстваща на режима на развито вълнение), като се ограничим с линейно приближение, получаваме интерполационна формула, валидна както за режима на гладко (вискозно) обтичане, така и на развито вълнение:

$$z_0 = c_m u_*^2 / g + m_1 v / u_*, \quad (10)$$

където съгласно експериментални данни константата на Никурадзе има стойност $m_1 \approx 0,11$. Така вместо (8) се получава по-общата връзка

$$R_0 = L_e / c_m c_d^2 [1 + (m_1 / c_m)]. \quad (11)$$

Съгласно (8) и (11) над морска повърхност числото на Росби R_0 се заменя с това на Летау L_e .

В този случай законите на съпротивление (3) представляват система от две нелинейни, трансцедентни уравнения за определяне зависимостта на неизвестните величини c_{g0} и α_0 от L_e .

И в двата случая – над суша или морска повърхност, съответните системи от трансцедентни уравнения се решават числено по итерационния метод

на Нютон. Определените по този начин функции $c_{g_0}(R_0)$ и $c_g(L_e)$, $\alpha(L_e)$ имат плавен характер на изменение и с достатъчна точност могат да се апроксимират с параболични. Така например c_{g_0} се апроксимира с формулите

$$\begin{aligned} c_{g_0} &= a_1 + a_2 \log R_0 + a_3 (\log R_0)^2 - \text{над суша}; \\ c_{g_0} &= b_1 + b_2 \log L_e + b_3 (\log L_e)^2 - \text{над море}, \end{aligned} \quad (12)$$

където $a_1 = 0,0954$, $a_2 = 0,0137$, $a_3 = 6,28 \cdot 10^{-4}$, $b_1 = 0,042$, $b_2 = 0,006$, $b_3 = 0,0035$.

Предвидените по-горе резултати се отнасят за случай на неголеми неравности (примерно при $\log R_0 > 4,5$) със средна височина h . Връзката между микрограпавостта z_0 и h се дава чрез дефиниционното съотношение

$$z_0 = ah. \quad (13)$$

при типично значение $\alpha \approx 1/10$ (вж. [6]).

Над орографски райони, когато в (13) h трябва да се замени с осреднената орография Z_0 (т.е. $h = Z_0$), параметрите c_{g_0} и α_0 зависят от планинското число на Росби $\tilde{R}_0 = \frac{G_0}{fZ_0}$. Между \tilde{R}_0 и R_0 има проста връзка:

$$\tilde{R}_0 = \alpha R_0, \quad (14)$$

което позволява c_{g_0} и α_0 да се изразят както като функция на \tilde{R}_0 , така и на R_0 .

Определяне вида на зависимостите $c_{g_0} = c_{g_0}(\tilde{R}_0)$ и $\alpha_0 = \alpha_0(\tilde{R}_0)$ е важна и не докрай изследвана задача. Най-често за целта се използват различни емпирични зависимости.

За да избегнем произволността на различните емпирични подходи, тук ще определим тези зависимости отново въз основа на законите на съпротивление при безразлична стратификация (3).

Системата от двете трансцендентни уравнения (3) сега се решава числено при типични стойности на параметрите $A_0 = 1$, $B_0 = 1,75$ (близки до препоръчаните в [7]), получени от (6) при $\eta = 0,28$ (ще припомним, че над еднородна повърхност – суша, море – $\eta = 0,1$).

Ще отбележим, че типичният диапазон на изменение на R_0 над еднородна повърхност съответства на $\log R_0 > 4 \div 4,5$, докато над орографска повърхност – на $\log R_0 \leq 4$.

Числените решения и сега с достатъчна точност могат да се представят (при $\log R_0 \leq 4$) чрез апроксимационни формули. Така например:

$$c_{g_0} = (n_1 + n_2 R_0^m) \quad (15)$$

$$n_1 = 0,28, \quad n_2 = 5,4, \quad m = -2/3.$$

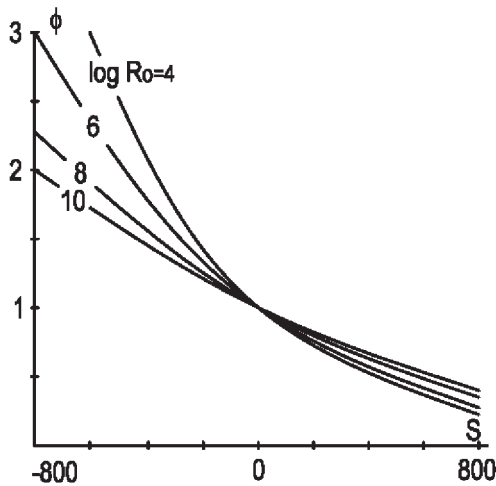
При използване на планинското число на Росби \tilde{R}_0 (при $\log \tilde{R}_0 > 3$) формула (15) се записва във вида

$$c_{g0} = (n_1 + P\tilde{R}_0^m) \quad (16)$$

В съответствие с получените резултати за c_{g0} в (12) и (16) и въз основа на връзката (2) определяме параметъра \sqrt{m} . Това разширява приложимостта на формули (1), (2) над еднородна (суша, море) и орографска земна повърхност.

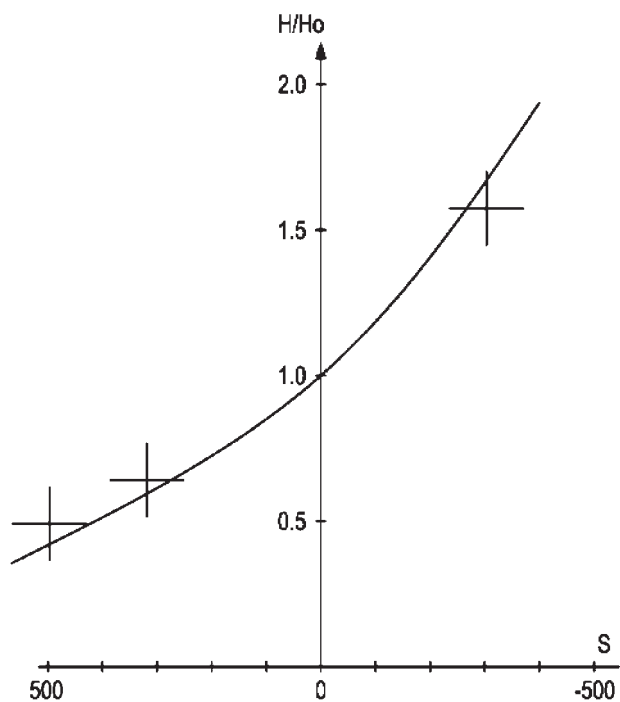
3. СРАВНЕНИЕ С ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДАННИ

Тук ще дадем някои графични представяния на получените резултати, както и тяхна съпоставка с експериментални данни. С отчитане на (17) над суша (при $\log R_0 > 4$) на фиг. 1 е показана зависимостта на функцията $H/H_0 = \Phi$ от интегралния параметър на стратификация S в диапазона от силна неустойчивост ($S = -800$) до силна устойчивост ($S = 800$) в ПГС при различни стойности на геострофното число на Росби $R_0 = \frac{G_0}{fz_0}$. Изменението на функцията Φ е значително, като съществено нараства в посока на усилване неустойчивостта в ПГС и увеличаване на параметъра на микрограпавост z_0 (т.е. намаляване на R_0).



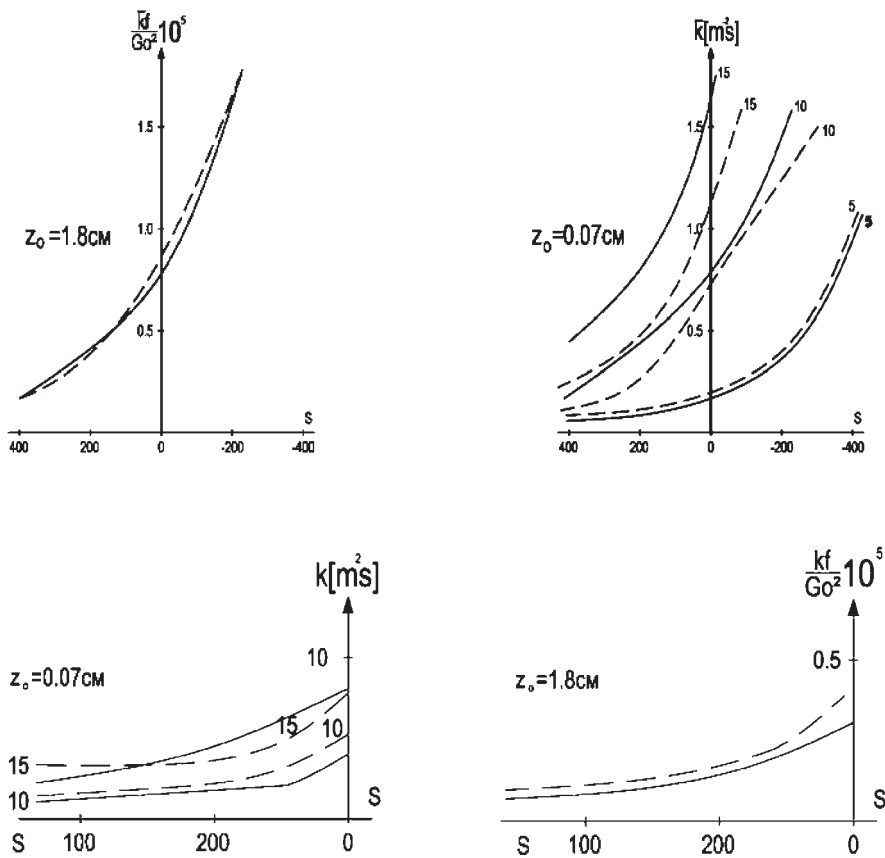
Фиг. 1. Зависимост на функцията Φ от параметъра на стратификация S при различни стойности на $\log R_0$

Сравнение на отношението $H/H_0 = \Phi$ с експериментални данни [8] е представено на фиг. 2, като се наблюдава добро съвпадение.



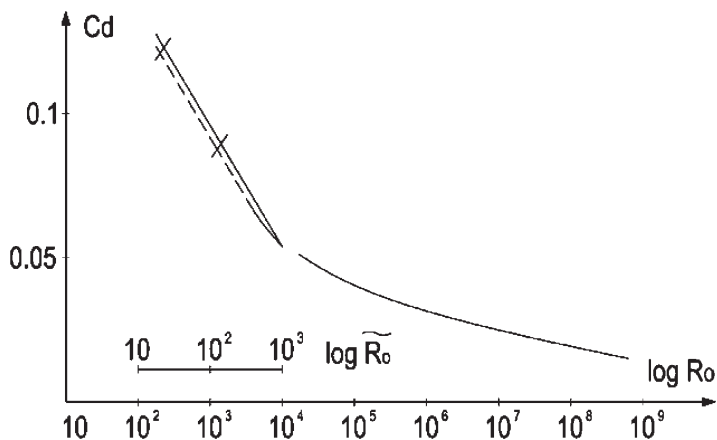
Фиг. 2. Сравнение на H/H_0 с експериментални данни (+) дадени в [8]

Същото може да се каже и за сравнението на \bar{k} с експерименталните данни [8] при $z_0 = 0,07$ cm и различни стойности на геострофния вятър $G_0 = 5; 10$ и $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ и при $z_0 = 1,8$ cm, $G_0 = 7,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (фиг. 3).



Фиг. 3. Сравнение на теоретично определената величина \bar{k} (—) с експерименталните данни (----), сумирани в [8]

Да преминем сега към случая, когато се отчита влиянието на орографията и в съответствие с (16) c_{g0} зависи от планинското число на Росби \tilde{R}_0 .



Фиг. 4. Зависимост на c_{g0} от геострофното число на Росби (R_0) над равна повърхност и от планинското число на Росби (\tilde{R}_0) над орография (надебелената линия) и сравнение с експериментални данни (x)

Комбинирайки формула (12) с (15) и (16), на фиг. 4 е представена зависимостта на c_{g0} при широк диапазон на изменение на R_0 над еднородна земя на повърхност с нарастваща микрограпавост ($\log R_0 \geq 4,5$) и над орография (при $\log R_0 < 4$), съответно $\log \tilde{R}_0 < 3$ (вж. също табл. 1).

Таблица 1. Зависимост на c_{g0} и α_0 от геострофното (R_0) и планинското (\tilde{R}_0) число на Росби над орография

R_0	10^4	10^3	10^2
\tilde{R}_0	10^3	10^2	10
c_{g0}	0,053	0,086	0,145
α_0	25°	36°	57°

На фиг. 4 е дадено също сравнение на резултатите над орография с известните експериментални данни [9]. Представлява интерес изменението на ъгъла α_0 над орографска повърхност от планинското число на Росби \tilde{R}_0 (табл. 1). Вижда се, че с увеличаване височината на орографията Z_0 , т.е. намаляване на \tilde{R}_0 , α_0 расте, достигайки стойност 55° при $\log \tilde{R}_0 = 1$, докато c_{g0} расте, достигайки стойност 0,135 при $\log \tilde{R}_0 = 1$.

4. КОЕФИЦИЕНТ НА ТУРБУЛЕНТНО ТРИЕНЕ В ПГС

Въз основа на формулите (1), (2) могат да бъдат получени редица производни от тях интегрални характеристики. Тук ще се ограничим с една от тях, представляваща основна турбулентна характеристика в ПГС – коефициента на турбулентно триене $c = \sqrt{2\bar{k}/f}$. При отчитане на (1), (2) получаваме следната форма за c в стратифициран ПГС:

$$c = c_0\phi, \quad (18)$$

където

$$c_0 = 0,9\sqrt{c_{g0}} \frac{G_0}{f} \phi \quad (19)$$

е коефициент на триене в ПГС при безразлична стратификация ($S = 0$), а c_{g0} се задава съгласно (17). Отчитайки (1), (2) и (17), определяме явния вид на c над различни по тип земни повърхности.

Ще отбележим също, че при отчитане на съвместното влияние на орографско-термичните хоризонтални нееднородности и триенето за вертикалната скорост w_H на горната граница на ПГС се използва формулата (вж. [3])

$$w_H = w_I + c\Omega_{g0} + \Delta w_{or} + \Delta w_T, \quad (20)$$

където w_I описва идеалното обтичане, Ω_{g0} е геострофен вихър, Δw_{or} , Δw_T са членове, описващи орографски и термични ефекти, чиито явен вид тук няма да конкретизираме.

Ще отбележим, че във формула (20) коефициентът на турбулентно триене фигурира явно във втория член. Освен това в Δw_{or} , Δw_T фигурират също теглови коефициенти от вида $\partial c/\partial \tilde{R}_0$ и $\partial c/\partial S$, определящи тегловия принос на орографските и термичните фактори във формирането на w_H . Важната задача за определяне вида на тези коефициенти може да бъде решена въз основа на получените по-горе изрази (18) и (19) за c при отчитане на (1), (2) и (17).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитият в работата подход позволява разширяване приложимостта на базовите интегрални характеристики \bar{k} , H и c над различни по тип земни повърхности: над еднородна земна повърхност – суша, море, както и при отчитане на орографско-термични хоризонтални нееднородности.

Получените резултати могат да бъдат развивани в няколко посоки: определяне на допълнителни интегрални характеристики на ПГС, представляващи производни от изследваните по-горе; определяне вида на тегловите коефициенти във формулата за w_H ; параметризиране на процесите на взаимодействие на атмосферата със земната повърхност и др. На тези въпроси ще обърнем внимание в следващи изследвания.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Syrakov, E. *Compt. Rend. de l'Acad. Bulg. Sci.*, 1984, **37**, 7, 863.
- [2] Сираков, Е. *Zb. Met. i Hidr. Rad.*, 1985, **12**, 200.
- [3] Сираков, Е. Атмосферен граничен слой – структура, параметризация, взаимодействие. София, 2011.
- [4] Йорданов, Д. *Изв. А. М. СССР, ФАО*, 1975, **XI**, 630.
- [5] Монин, А., А. Ягом. Статистические гидромеханика, т. I. Москва, 1965.
- [6] Csanady, G. *Air-sea interaction*. Cambridge, 2001.
- [7] Mason, P. *ECHWF.SPRK.*, V.1, 1985.
- [8] Орляноко, Л. Строение планетарного пограничного слоя атмосферы. Ленинград, 1979.
- [9] Gressmann, G. *Mon. Wea. Rev.*, 1960, **88**, 9.

Дата на постъпване: 13.02.2014 г.

Рецензент: проф. дфн Костадин Ганев, НИГГГ – БАН

НЯКОИ АСПЕКТИ НА ВЛИЯНИЕ НА НАПРЕЧНОТО И НАДЛЪЖНОТО ОБТИЧАНЕ НА ОРОГРАФСКО- ТЕРМИЧНИ ХОРИЗОНТАЛНИ НЕЕДНОРОДНОСТИ ВЪРХУ СИНОПТИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ

ЕВГЕНИ СИРАКОВ, ЙЕНС БОНЕВИЦ, МИЛЕН ЦАНКОВ

*Катедра „Метеорология и геофизика”, Физически факултет
Софийски университет “Св. Климент Охридски”*

Евгени Сираков, Йенс Боневитц, Милен Цанков. НЯКОИ АСПЕКТИ НА ВЛИЯНИЕ НА НАПРЕЧНОТО И НАДЛЪЖНОТО ОБТИЧАНЕ НА ОРОГРАФСКО-ТЕРМИЧНИ ХОРИЗОНТАЛНИ НЕЕДНОРОДНОСТИ ВЪРХУ СИНОПТИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ

Разглеждат се ефекти, свързани с напречно и надлъжно обтичане на орографията $Z_0(x,y)$ или термични нееднородности ($\delta\theta(x,y)$ -топография). Получени са количествени оценки при конкретни форми – преходна зона, хребет – на тези обекти. Резултатите са използвани за обяснение и анализ на реални атмосферни процеси.

Evgeni Syrakov, Jens Bonewitz, Milen Tsankov. SOME ASPECTS OF INFLUENCE OF CROSS AND LONGITUDINAL FLOW ABOUT OROGRAPHIC-THERMAL HORIZONTAL NONHOMOGENEITIES FOR SYNOPTIC PROCESSES

Observed are effects related to cross and longitudinal flow of orographic $Z_0(x,y)$ or thermal nonhomogeneities ($\delta\theta(x,y)$ -topographic). The results are quantity valuations by concrete forms – transition zone, ridge – of these objects. The results are used for explanation and analysis of real atmosphere processes.

Keywords: orographic-thermal nonhomogeneities, induced vertical velocity, flowing regimes, cross and longitudinal effects, transition zone

PACS number: 92.60 ± e

За контакти: Евгени Сираков, Катедра „Метеорология и геофизика”, Физически факултет, Софийски университет “Св. Климент Охридски”, бул. Джеймс Баучър 5, София 1164, тел.: +359 2 8161 312, E-mail: esyrakov@phys.uni-sofia.bg

1. УВОД

В атмосферния граничен слой в резултат на турбулентното триене се генерират вертикални движения, осъществяващи важни обменни процеси със свободната атмосфера. Процесът е известен като екманово „напомпване“ (Ekman pumping) [1]. При наличие на орографски и термични хоризонтални нееднородности в резултат на тяхното сложно взаимодействие с триенето процесът значително се усложнява, а генерираните вертикални движения влияят съществено на атмосферните процеси в синоптични мащаби. Може да се каже, че липсва количествен метод за измерване на този тип вертикални движения, поради което се налага те да се изчисляват.

Тук ще изследваме редица важни аспекти на тази задача, свързани с напречно и надлъжно обтичане на орографията $Z_0(x,y)$ и термичните хоризонтални нееднородности ($\delta\theta(x,y)$ -топография). Резултатите ще бъдат приложени за обяснение и анализ на реални синоптични процеси в атмосферата.

2. ПОСТАНОВКА НА ЗАДАЧАТА

Основна характеристика на взаимодействието между планетарния граничен слой (ПГС) и свободната атмосфера е вертикалната скорост w_h на горната му граница h . В общия случай w_h се формира в резултат на съвместното влияние на орографията $Z_0(x,y)$, термичните хоризонтални нееднородности $\theta_H - \theta_0 = \delta\theta(x,y)$ ($\delta\theta$ -топография) и триенето:

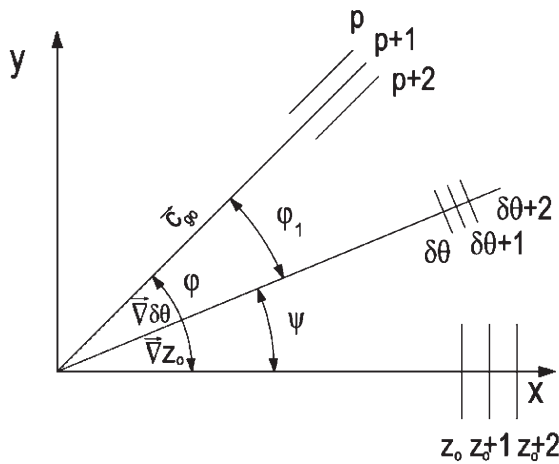
$$w_H = w_l + c\Omega_{g0} + \Delta w, \quad \Delta w = \Delta w_{or} + \Delta w_T. \quad (1)$$

Тук $c = \sqrt{2k/f}$, $k = k[z_0(x,y)]$ – осреднен по височината коефициент на вертикален турбулентен обмен, $\Omega_g = \frac{\partial v_{g0}}{\partial x} - \frac{\partial u_{g0}}{\partial y}$ е геострофен вихър, $w_l = u_{g0} \frac{\partial z_0}{\partial x} + v_{g0} \frac{\partial z_0}{\partial y}$ – вертикална скорост при идеално обтичане на $Z_0(x,y)$.

Инуцираната от орографско-термичните нееднородности синоптична вертикална скорост (1) може да бъде записана в променливи x,y (в декартова координатна система) или в ъглови променливи (за всяка околност на произволна точка x,y). Последният запис е по-подходящ за анализ на разгледаните в работата въпроси и ще използваме именно него [2–4]:

$$\begin{aligned}
w_h = c\Omega_g + G_0 |\nabla Z_0| (1+a) * \\
\left\{ \begin{aligned} & \cos \phi \left[1 + \frac{\tilde{a}_1}{1+a} E \left(\cos \psi + \frac{b_1}{a_1} \sin \psi \right) \right] + \\ & + \frac{b}{1+a} \sin \phi \left[1 + \frac{\tilde{b}_1}{b} E \left(\cos \psi + \frac{a_1}{b_1} \sin \psi \right) \right] \right\} \quad (2) \\
-dG_0^2 \left[\nabla^2 Z_0 + \frac{d_1}{d} \nabla^2 \delta\theta \right] - e(u_{g_0}^2 + v_{g_0}^2) \left[\frac{\partial^2 Z_0}{\partial x \partial y} + \frac{e_1}{e} \frac{\partial^2 \delta\theta}{\partial x \partial y} \right]
\end{aligned}
\right.
\end{aligned}$$

където ϕ е ъгълът между $\vec{\nabla} Z_0$ и \vec{c}_{g_0} (ъгъл на обтичане на орографията); ϕ_1 е ъгълът между $\vec{\nabla} \delta\theta$ и \vec{c}_{g_0} ; $\psi = \phi - \phi_1$ характеризира взаимното разположение на орографските и термичните нееднородности (фиг. 1).



Фиг. 1. Схема на взаимно разположение на орографията Z_0 , $\delta\theta$ -топографията и геострофия вятър \vec{c}_{g_0}

a, b, d, e са безразмерни положителни теглови коефициенти, свързани с орографията; a_1, b_1, d_1, e_1 – съответни, но размерни и отрицателни по стойност теглови коефициенти, свързани с $\delta\theta$ -топографията;

$$\tilde{a}_1 = a_1 f^2 / \beta, \tilde{b}_1 = b_1 + f^2 / \beta, \tilde{d}_1 = d_1 f^2 / \beta, \tilde{e}_1 = e_1 f^2 / \beta$$

са съответните обезразмерени коефициенти, $\beta = g/\bar{T}e$ параметър на конвекция; E – безразмерен параметър:

$$E = \frac{\beta |\nabla \delta \theta|}{f^2 |\nabla Z_0|}, \quad (3)$$

характеризиращ относителния принос на термичните и орографските нееднородности в стратифицирана, въртяща се атмосфера във формирането на вертикалната скорост;

$$|\nabla \delta \theta| = \left[\left(\frac{\partial \delta \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \delta \theta}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad |\nabla Z_0| = \left[\left(\frac{\partial Z_0}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial Z_0}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Първият член в (1) може да се представи във вида $c\Omega_{g_0} \equiv c(1/\rho)\nabla^2 p$, където ρ и p са плътност и налягане на въздуха. При циклонична кривина на изобарите ($\nabla^2 p > 0$) той описва положителен геострофен вихър и $w_h > 0$, а при антициклонална кривина ($\nabla^2 p < 0$) – отрицателни такива. Този член дава синоптичния фон на ситуацията и е относително консервативен при даден тип барично образуване. Последните два члена в (1) отразяват влиянието на формата на орографията $Z_0(x,y)$ и $\delta\theta$ -топографията, като доминираща роля играе членът, съдържащ лапласианите $\nabla^2 \delta\theta$ и $\nabla^2 Z_0$. Този член е инвариантен относно координатната система и не зависи от посоката на вятъра (поради квадратната зависимост G_0^2), поради което има съществена климатична значимост. В рамките на дадена синоптична ситуация най-променлив е вторият член в (1), тъй като той описва различни режими на обтичане на орографията $Z_0(x,y)$ и $\delta\theta$ -топографията, което съществено зависи от взаимното разположение на тези нееднородности и ориентацията им спрямо геострофния вятър. Отчитайки казаното тук, ще се фокусираме именно върху този член от w_h , който записваме във вида

$$w_h = G_0 |\nabla Z_0| (1+a) * \left\{ \begin{aligned} & \left[\cos \phi \left[1 + \frac{\tilde{a}_1}{1+a} E \left(\cos \psi + \frac{b_1}{a_1} \sin \psi \right) \right] + \right. \\ & \left. + \frac{b}{1+a} \sin \phi \left[1 + \frac{\tilde{b}_1}{b} E \left(\cos \psi + \frac{a_1}{b_1} \sin \psi \right) \right] \right] \end{aligned} \right\}. \quad (4)$$

Целта на работата е въз основа на (4) да бъдат обяснени и анализирани редица реални и важни синоптични явления в атмосферата. Това представлява и своеобразна верификация на (4).

3. ОРОГРАФСКИ ЕФЕКТИ

Формула (4) описва съвместния принос на орографско-термичните фактори във формиране на w_h . От нея при $E \rightarrow 0$ получаваме съответната формула, описваща чисто орографските ефекти:

$$w_h \equiv w_{or} = G_0 |\nabla Z_0| (1 + \alpha) F(\phi), F(\phi) = \cos \phi + \frac{b}{1+a} \sin \phi.$$

Първият член във $F(\phi)$ описва надлъжно обтичане на орографията (вж. (4), [5]), а вторият – напречно. Прилагането на (4) за анализ на индуцираните вертикални скорости изисква задаване вида на орографията $Z_0(x,y)$ във всеки конкретен случай. Тук ще разгледаме два такива случая.

3.1. ПРЕХОДНА ЗОНА

Ще започнем със случай на едномерна преходна зона между две области с различни стойности на орографията Z_0'' и Z_0' , описваща се чрез уравнението (вж. [2, 3]):

$$Z_0(x) = \frac{Z_0' + nZ_0'' \exp(mx)}{1 + n \exp(mx)}. \quad (5)$$

Вижда се, че формула (5) притежава необходимите асимптоти, осигуряващи плавен преход между областите с различна орография:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} Z_0(x) = Z_0'', \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} Z_0(x) = Z_0', \quad Z_0(x=0) = \frac{Z_0' + nZ_0''}{1+n},$$

където m и n са положителни константи, чрез вариране на които може да се постигне различен по вид преход от Z_0' и Z_0'' в преходната зона. Поставяйки (5) в (4), след съответното нормиране получаваме:

$$\frac{w_{or}}{m(1+a)G_0(Z_0'' - Z_0')} \equiv \tilde{w}_{or} = R_{mn}(x)F(\phi), \quad (6)$$

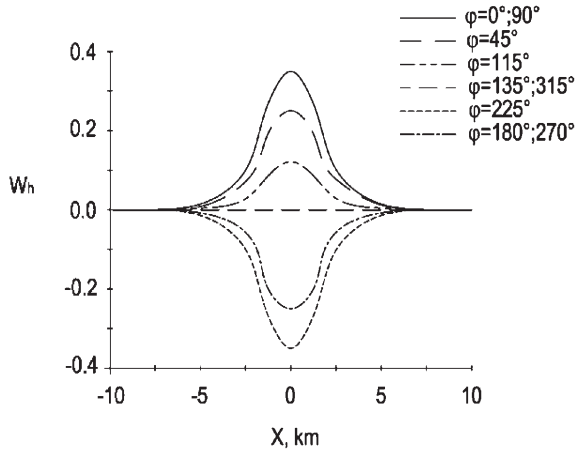
където

$$R_{mn}(x) = \frac{n \exp(mx)}{(1 + n \exp(mx))^2}. \quad (7)$$

Както се вижда от (6), индуцираната вертикална скорост \tilde{w}_{or} се представя като произведение на функцията, зависеща от ъгъла на обтичане на релефа $F_{or}(\phi)$ и тегловата функция $R_{mn}(x)$, отразяваща степента и резкостта на прехода от едната към другата повърхност. Чрез вариране на параметрите

m и n в нея се постига подходяща апроксимация на реалната орография.

Поведението на безразмерната вертикална скорост (6) в преходната зона е показано на фиг. 2 при $Z_0'' > Z_0'$ и стойности на параметрите $m = n = 1$.



Фиг. 2. Изменения на вертикалната скорост \tilde{w}_{or} при наличие на преходна зона, характеризираща се с изменение на релефа (5), за случаи на: напречно обтичане в посока на нарастване ($\varphi = 0^\circ$) или намаляване ($\varphi = 180^\circ$) височината на релефа и надлъжно обтичане в посока, относно която отдясно остават нарастващите ($\varphi = 90^\circ$) или намаляващите ($\varphi = 270^\circ$) височини на релефа

Ще отбележим, че преходната зона включва две области (при $x < 0$ и $x > 0$) с разделителна линия между тях – правата, перпендикулярна на оста Ox , минаваща през точката ($x = 0$). От фиг. 2 се вижда, че в зависимост от ъгъла на обтичане φ (вж. фиг. 1) между геострофния вятър и разделителната линия индуцираната вертикална скорост съществено се изменя по стойност, знак и конфигурация.

При напречно обтичане (перпендикулярно на разделителната линия) се наблюдават най-големи стойности на вертикалните скорости, като при $\varphi = 0^\circ$ те са положителни, а при $\varphi = 180^\circ$ – отрицателни. Интересен е случаят на надлъжно обтичане (успоредно на разделителната линия), тъй като тук възникват вертикални скорости, различни от нула. Вижда се, че когато по-високата част на препятствието остава отдясно на посоката на обтичане ($\varphi = 90^\circ$), тези скорости са положителни, а когато е отляво ($\varphi = 270^\circ$) – отрицателни.

От формула (6) следва, че размерната вертикална скорост \tilde{w}_{or} е пропорционална на производението $G_0(Z_0'' - Z_0')$, т.е. тя е най-голяма при силен вятър и голяма разлика между Z_0'' и Z_0' . От фиг. 2 се вижда още, че като

правило напречните ефекти на обтичане са по-големи в сравнение с тези при надлъжно обтичане.

Нека преминем сега към прилагане на изложените теоретични резултати за обяснение и анализ на реални процеси в атмосферата.

На спътниковите снимки – фиг. 3 са отразени реални синоптични процеси в преходната крайбрежна зона на Японско море, предизвикани от напречно или надлъжно обтичане на бреговата линия [6].

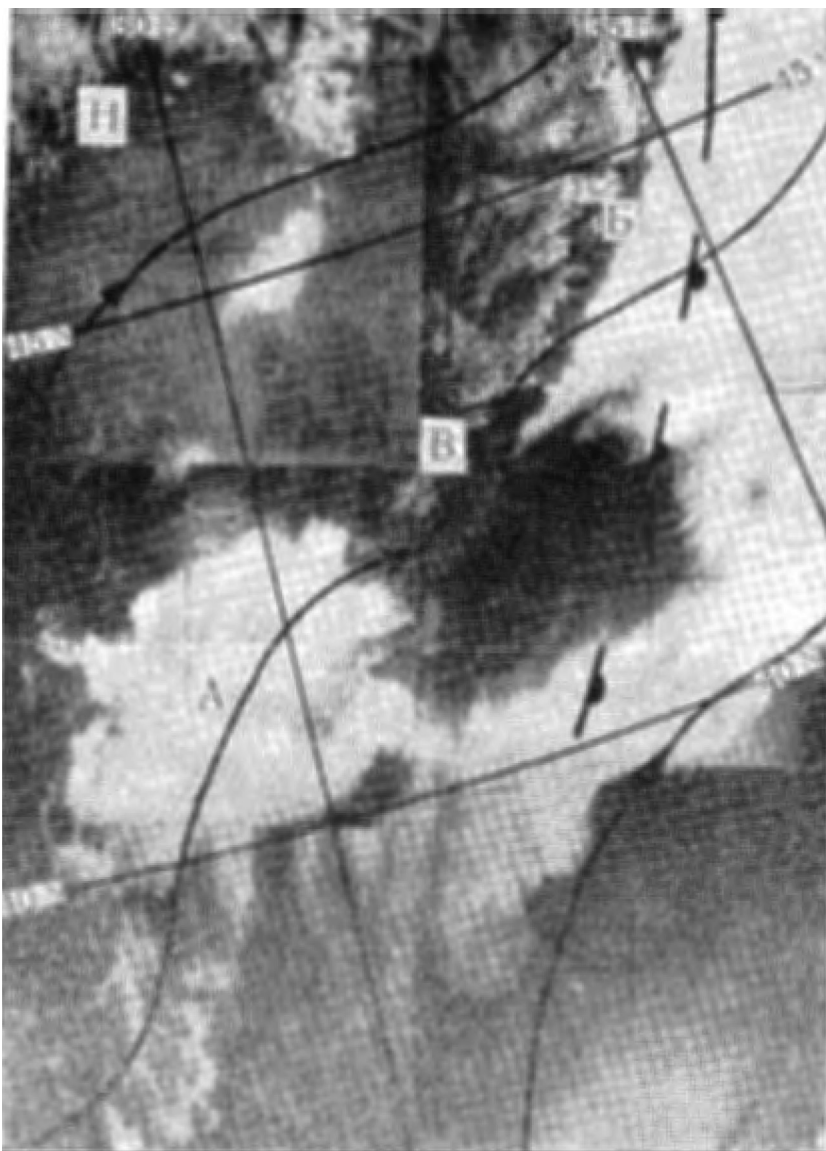
Пример за бреговия ефект при геострофен вятър (кривата със стрелката), перпендикулярен на бреговата линия и духащ в района на залива Петър Велики към сушата (която при това има хълмист и даже планински характер), е даден на фиг. 3 – район А. Очевидно се касае за напречно обтичане в посока море \rightarrow суша, т.е. съгласно (6) и фиг. 2 $\varphi = 0^\circ$, $\tilde{w}_{or} > 0$ и над брега възникват възходящи вертикални движения. В резултат на това, както се вижда от фиг. 3, в района А се образува добре изразена ниска облачност. Напротив, над този район при 42° с.ш., 131° и.д. вятърът духа в посока суша \rightarrow море, т.е. имаме напречно обтичане при $\varphi = 180^\circ$, при което се индуцират низходящи вертикални движения ($\tilde{w}_{or} < 0$), размиващи облачността (проявяване), както се вижда от фигурата.

На същата фиг. 3 още по на север – район Б, вятърът духа почти успоредно на бреговата линия, като при това сушата остава наляво спрямо посоката на вятъра. Съгласно нашите теоретични резултати в този случай имаме надлъжно обтичане на бреговата линия при $\varphi = 270^\circ$, $\tilde{w}_{or} < 0$, т.е. в крайбрежната ивица на сушата се индуцират низходящи вертикални движения, които би следвало да размиват облачността.

Действително от фиг. 3 се вижда, че небето над крайбрежната брегова ивица в зона Б (с ширина около 30 km) остава съвсем ясно.

Друг случай: когато преобладаващият северо-източен вятър (линията със стрелката надолу) духа почти паралелно на бреговата линия на Азиатския материк в района на Сихоте-Алика, при което сушата остава надясно спрямо направлението на въздушния поток (представен на фиг. 4 – район А). Съгласно нашите теоретични резултати това съответства на надлъжно обтичане на бреговата линия при $\varphi = 90^\circ$, $\tilde{w}_{or} > 0$, т.е. генерират се възходящи вертикални движения над крайбрежната зона на сушата. В съответствие с това, както се вижда от фигурата, се образува значителна облачност над крайбрежната част на континента (зона А).

Друг пример на надлъжно обтичане на брегова линия в по-локални мащаби се отнася за нашето, Черноморско крайбрежие. Съгласно теоретичните резултати при северен вятър, успореден на нашата брегова линия, когато сушата остава надясно спрямо посоката му, се реализира надлъжно обтичане ($\varphi = 90^\circ$) и се генерират възходящи вертикални скорости ($\tilde{w}_{or} > 0$), благоприятстващи появата на облачност и валежи в бреговата крайбрежна зона.



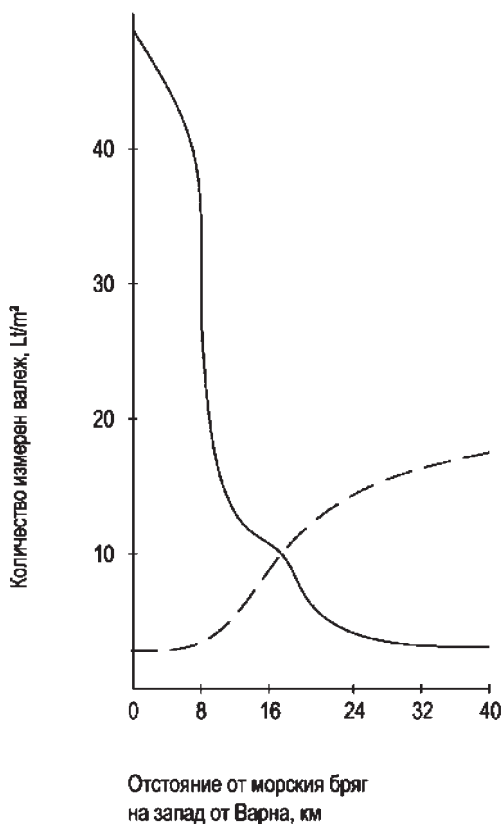
Фиг. 3. ТВ М -8, 321, 01 h 57 min, 09.05.1971: Влияние на прехода суша–море върху разпределението на облачността в крайбрежната зона на Японско море



Фиг. 4. ТВ М -8, 144, 03 h 20 min, 27.04.1971: Влияние на прехода суша–море върху разпределението на облачността в крайбрежната зона на Японско море

Точно обратното се получава при южен вятър, т.е. надлъжно обтичане при $\varphi = 0^\circ$.

Потвърждение на тези изводи се дава на фиг. 5 [7], където е показано разпределението на валежите, измерени на 28.03.1965 г. в 08 h, когато вятърът е духал от север (плътна линия).



Фиг. 5. Разпределение на валежа на запад от Варна: плътната линия – на 28.3.1965 г. в 08 h, пунктирната линия – на 13.01.1960 г. в 08 h

Вижда се, че в този случай валежът е значителен и се локализира в тънка брегова ивица с ширина няколко километра. На същата фигура с пунктир е показано разпределението на валежа, измерен на 13.01.1960 г. в 08 h при вятър, духал от юг. Разпределението на валежа е точно обратното – расте далеч навътре в сушата и рязко намалява към бреговата линия в пълно съответствие с теоретичните съображения.

3.2. ПРЕПЯТСТВИЕ С ФОРМА НА ХРЕБЕТ

Да преминем сега към втория случай, когато орографското препятствие е с форма на хребет с безкрайна дължина по оста Oy (фиг. 6) и гаусово напречно сечение (по ос Ox).

$$Z_0(x) = H_m \exp(-x^2 / L^2), \quad (8)$$

където H_m е максималната височина на хребета (при $x = 0$), L – неговата характерна полуширина. Поставяйки (8) в (4), получаваме следната формула за индуцираните от хребета вертикални скорости:

$$w_{or} = -\frac{2G_0 H_m}{L^2} R_L(x) F(\varphi), \quad F(\varphi) \equiv \Pi(x) F(\varphi), \quad (9)$$

където

$$R_L(x) = x \exp(-x^2 / L^2). \quad (10)$$

Функцията $F(\varphi)$ се задава чрез (4). Другата функция $\Pi(x)$ се задава от условията $\Pi(x) > 0$ при $x < 0$ и $\Pi(x) < 0$ при $x > 0$. Освен това

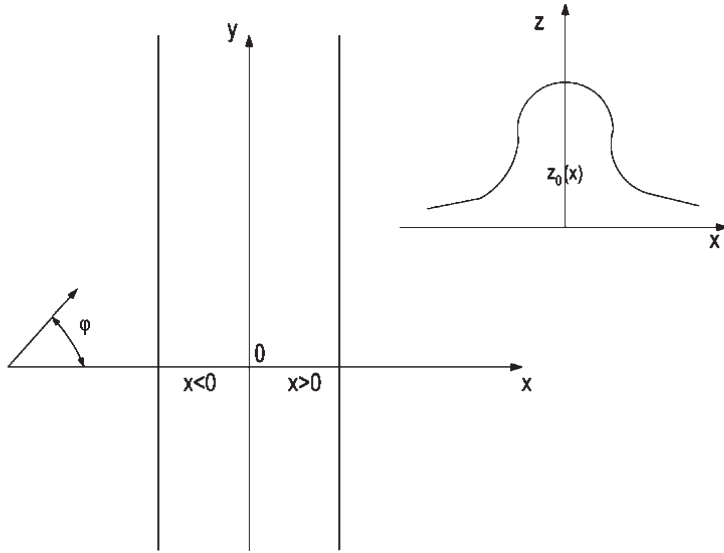
$$\lim_{x \rightarrow \infty} \Pi(x) = \lim_{x \rightarrow -\infty} \Pi(x) = \lim_{x \rightarrow 0} \Pi(x) = 0.$$

Лесно се показва, че $\Pi(x)$ има максимум при $x < 0$ и минимум при $x > 0$ съответно в точки $x_1 = -L/\sqrt{2}$ и $x_2 = L/\sqrt{2}$, като стойностите ѝ в тези точки са съответно $\Pi(x_1) = (G_0 H_m / L)(2/e)^{1/2} \cong 0,86 G_0 H_m / L$ и $\Pi(x_2) = -\Pi(x_1)$.

Въз основа на (9) и (10) лесно се определя w_{or} при произволен ъгъл на обтичане φ . Някои резултати относно знака на w_{or} – възходящи движения ($w_{or} > 0$) и низходящи движения ($w_{or} < 0$) – при ъгли на обтичане, съответстващи на чисто напречно и надлъжно обтичане на хребета спрямо двете области ($x < 0, x > 0$), е дадено в табл. 1

Таблица 1

Тип обтичане	Напречно		Надлъжно		Напречно		Надлъжно	
φ	0		90		180		270	
x	< 0	> 0	< 0	> 0	< 0	> 0	< 0	> 0
W_{or}	> 0	< 0	> 0	< 0	< 0	> 0	< 0	> 0

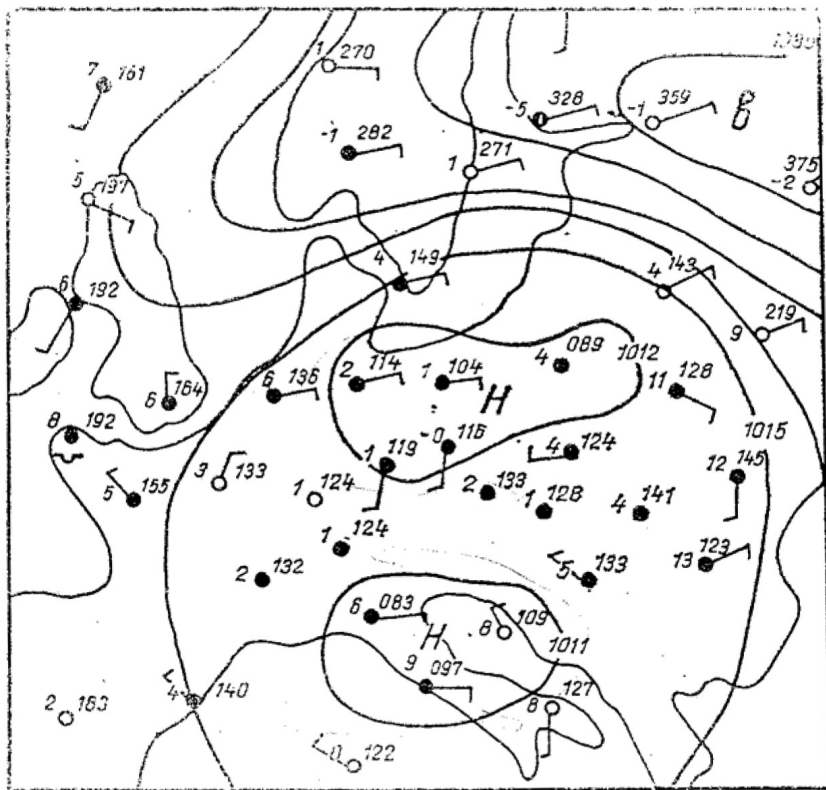


Фиг. 6. Схема на орографско препятствие – хребет с безкрайна дължина по оста Oy и нагледно гаусово разпределение

С цел практическо приложение на теоретичните резултати ще разгледаме важното синоптично явление сепарация (раздвояване) на циклоните. Многочислени наблюдения показват, че когато циклон се движи паралелно относно дадено препятствие, той се разделя на две части [7]. Типичен пример за такова раздвояване на движещ се от запад на изток, успоредно на Алпите, циклон е даден на фиг. 7.

Двата центъра на този циклон (след раздвояването) се развиват самостоятелно с различна интензивност. Обяснението е следното. Разглеждаме орографското препятствие като хребет (по оста Oy), ориентиран в посока запад-изток. Движещ се в направление запад-изток циклон участва в надлъжно обтичане на препятствието. От двете страни на хребета възникват различни по знак вертикални скорости, което води до раздвояване на циклона.

И двата центъра на образуването се движат самостоятелно. Центърът, северно от препятствието (т.е. препятствието остава надясно от него), участва в надлъжно обтичане при $\varphi = 90^\circ$, при което се генерират положителни скорости $w_{or} > 0$. В този случай съгласно известната връзка между геопотенциала Φ и w_{or} , $\partial\Phi / \partial t = c_0 w_{or}$, ($c_0 \cong 0, 2$), $\partial\Phi / \partial t > 0$, т.е. налягането расте и циклонът се запълва.



Фиг. 7. Циклон, раздвоен от Алпите - 02.06.1966, 00:00 GMT

Напротив, за циклона с център отядсно (южно от препятствието) се реализира надлъжно обтичане при $\varphi = 90^\circ$ и $w_{or} < 0$, т.е. $\partial\Phi/\partial t < 0$. Това означава тенденция към циклонично завихряне, понижение на атмосферното налягане и усилване на това барично образувание.

4. ТЕРМИЧНИ ЕФЕКТИ

Наред с орографските ефекти, синоптичните процеси могат съществено да зависят и от термичните такива, свързани с $\delta\theta(x,y)$ -топографията [2-4]. Считайки, че липсва орография, от (4) като частен случай получаваме съответна формула, описваща в чист вид термичните ефекти:

$$w_H \equiv w_T = a_1 G_0 |\nabla \delta \theta| F(\varphi) \quad (11)$$

И тук, както при анализа по-горе на орографските ефекти, ще се спрем на два вида термични нееднородности – преходна зона и $\delta\theta$ -„термичен“ хребет.

В първия случай $\delta\theta$, аналогично на (5), се задава във вида

$$\delta\theta(x) = \frac{\delta\theta' + n\delta\theta'' \exp(mx)}{1 + n \exp(mx)}. \quad (12)$$

Формула (12) притежава необходимите асимптоти, даващи плавен преход между двете области с различни термични характеристики:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \delta\theta(x) = \delta\theta', \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \delta\theta(x) = \delta\theta'',$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \delta\theta(x) = \delta\theta(x=0) = \frac{\delta\theta' + n\delta\theta''}{1+n}.$$

Замествайки (12) в (11) определяме индуцираната от термичните нееднородности вертикална скорост

$$w_T = a_1 m G_0 (\delta\theta'' - \delta\theta') R_{mn}(x) F(\varphi), \quad (13)$$

където $R_{mn}(x)$ и $F(\varphi)$ се задават съответно чрез (7) и (4). Нека направим съпоставка на формула (13) с (6). Тъй като $a_1 < 0$, при $\delta\theta'' > \delta\theta'$ лесно се съобразява, че W_{or} и W_T съвпадат по знаци, т.е. ефектите се наслагват, докато при $\delta\theta'' < \delta\theta'$ те са с противоположни знаци и взаимно се отслабват.

Нека сега, както при орографския хребет, разгледаме „термичен“ хребет относно $\delta\theta$ -топографията с безкрайна дължина по оста Oy и гаусово сечение. Тогава, аналогично на (8):

$$\delta\theta(x) = \delta\theta_m \exp(-x^2 / L^2), \quad (14)$$

където $\delta\theta_m$ е максималната стойност на $\delta\theta$ (при $\delta\theta > 0$) или минималната такава (при $\delta\theta < 0$). Замествайки (14) в (13), определяме w_T за този случай:

$$w_T = -a_1 \frac{2G_0 \delta\theta_m}{L^2} R_L(x) F(\varphi). \quad (15)$$

От съпоставката на (15) с (9) лесно се съобразява, че при $\delta\theta_m < 0$ (т.е. $\delta\theta < 0$ – неустойчива стратификация) знаците на w_{or} и w_T съвпадат и ефектите им се сумират, докато при $\delta\theta_m > 0$ (т.е. $\delta\theta > 0$ – устойчива стратификация) знаците им са противоположни и ефектите взаимно се отслабват.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведеният анализ показва важната роля на орографията и термичните хоризонтални нееднородности при формиране на редица атмосферни процеси. Докато формата на орографията $Z_0(x,y)$ е фиксирана, то $\delta\theta$ -топографията може съществено да се изменя в зависимост от температурните разлики през денонощието или сезоните в два съседни района. Например през летния сезон като обща тенденция температурата на сушата е по-висока от тази на морето и е обратното през зимния сезон. Ако се разглежда единично температурно препятствие (петно), то може да бъде както устойчиво ($\delta\theta > 0$), така и неустойчиво стратифицирано ($\delta\theta < 0$). В този смисъл термичните нееднородности могат да имат както самостоятелно влияние (при липса на орография), така и да са важна променлива компонента, наслабваща се или компенсираща орографските ефекти в общия случай. Едно изследване на тези взаимосвързани орографско-термични ефекти ще бъде във фокуса на нашето внимание по-нататък.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gill, A. E. *Atmosphere-Ocean Dynamics*. Cambridge, 1982.
- [2] Сираков, Е. Атмосферен граничен слой – структура, параметризация, взаимодействия. София, 2011.
- [3] Сугаков, Е., Н. Chervenkov. *ВЖМН*, 2001, **12**, 3-4, 97.
- [4] Сираков, Е., С. Петрова. *Ann.de l'Uni. de Sofia, Fac.de Phys.*, 2004, **97**, 155.
- [5] Collier, C., G. July. *QJRM*, 1975, **101**, 429, 407.
- [6] Вельтищева, Н. (ред). *Исползование данных о мезомасштабих особенностях облачности в анализа погоды*. Ленинград, 1973.
- [7] Годаев, Н. *Синоптическая метеорология*. София, 1976.
- [8] Цанков, М. *Ann.de l' Uni.de Sofia, Fac.de Phys.*, 2007, **100**, 93.
- [9] Цанков, М. *Ann.de l' Uni.de Sofia, Fac.de Phys.*, 2008, **101**, 102.

Дата на постъпване: 13.02.2014 г.

Рецензент: доц. д-р Петър Иванов

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА И ПРОЦЕСИ НА РЕЗОНАНСНО ТУНЕЛИРАНЕ В НАПРЕГНАТИ СВРЪХРЕШЕТКИ ОТ AlN/GaN

ЕВГЕНИЯ ВЪЛЧЕВА

*Катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“,
Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“*

Евгения Вълчева. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА И ПРОЦЕСИ НА РЕЗОНАНСНО ТУНЕЛИРАНЕ В НАПРЕГНАТИ СВРЪХРЕШЕТКИ ОТ AlN/GaN

Изследвани са свръхрешетъчни напрегнати структури от десет периода AlN/GaN. Пресметната е електронната структура и влиянието върху нея на вградените пиезоелектрични полета, характерни за III-нитридните материали с вюрцитна структура, както и при прилагане на външно поле към структурата. Определени са условията, при които минизоните се разрушават, настъпва локализиране на носителите и се създават условия за резонансно тунелиране през бариерите.

Evgenia Valcheva. ELECTRONIC STRUCTURE AND RESONANT TUNNELING IN STRAINED AlN/GaN SUPERLATTICES

Strained superlattice structures consisting of ten periods AlN/GaN are investigated. The electronic structure is calculated together with the influence on it of the built in piezoelectric fields inherent to III-nitride wurtzite material system as well as under applied voltage to the superlattice. The conditions for minizone disruption and carrier localization are determined when conditions for resonant tunneling through the barriers are created.

Keywords: superlattice, electronic structure, III-nitride materials

PACS numbers: 78.55.Cr, 78.60.Hk, 78.67.De, 78.67.Pt

За контакти: Евгения Вълчева, Катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“, Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. “Джеймс Баучер“ 5, 1164 София, тел.: +359 2 8161 898, E-mail: epv@phys.uni-sofia.bg

1. УВОД

Структури от мултиквантови ями (МКЯ) и свръхрешетки (СР), използващи тройни нитридни съединения като $\text{Al}_x\text{GaN}_{1-x}/\text{GaN}$, представляват основни градивни елементи за активната област на светоизлъчвателните диоди (LED, light emitting diodes) в ултравиолетовия спектър. Ето защо изясняването на механизмите на излъчвателна рекомбинация в тези системи е от първостепенно значение. Структури с нискоразмерни КЯ на основата на InGaN и AlGaIn позволяват направата на високоефективни LED и лазерни диоди при подходящо израстване и технологична обработка [1–3].

Емисията от КЯ от InGaN е 50–60 пъти по-ефективна в сравнение с обемен материал InGaIn и GaN . Силната емисия се дължи на локализация на екситони в квантовите ями. Въпросът, който остава нерешен, е механизмът на локализация на екситоните. Беше показано, че комбинацията от локализация и полеви ефекти водят до синьо отместване на емисионния пик.

Предимство на GaN/AlGaIn хетероструктури е голямият потенциален скок между зоните на проводимост на интерфейса, който достига 1,7–2 eV за GaN/AlIn [4]. В сравнение с GaN/AlGaIn , МКЯ от GaN/AlIn могат да покажат по-добри оптични свойства, тъй като концентрациите на дефектите и уловките, внесени при формирането на тройното съединение, следва да са по-малки. От друга страна, с промяна на композиционния състав x на тройното съединение може да бъде променян по желание, като с това се променя спектралната област на работа на уредите. Друг начин за промяна на спектралната област е изменение на ширината на квантовата яма и вследствие на това – на нивата на локализация на носителите.

Важна и интересна особеност на МКЯ от $\text{InGaIn}/\text{AlGaIn}$, GaN/AlGaIn и GaN/AlIn МКЯ са *преходите между подзоните* (ППЗ), които могат да се използват за формиране на квантови каскадни лазери. Използвайки ППЗ, областта на емисия на нитридните КЯ може да се разшири към близката ИЧ област, включвайки 1,3 μm и 1,55 μm , което е важна област за оптичните комуникации. Също така ППЗ покриват обхвата 1,08–4,2 μm , който е от особен интерес за оптичните комуникации. От няколко изследователски групи беше установено ППЗ поглъщане в GaN/AlGaIn МКЯ в областта $\lambda \geq 2,8 \mu\text{m}$. Gmachl и съавтори [5] измерват ППЗ поглъщане в областта 1,77–4,2 μm , като за целта изменят ширината на ямата от 1,5 до 3,0 nm.

Свръхрешетките с малък период, изградени на основата на материалите AlGaIn/GaN и AlIn/GaN , предизвикват засилен интерес, тъй като предлагат решение на редица въпроси, като например, осъществяване на контрол на микродеформациите, намаляване на плътността на дислокациите, ИЧ детектори на основата на вътрешни преходи между подзоните, уреди на резонансно тунелиране и излъчватели в THz-овия диапазон. Освен потенциалните

възможности за приложение тези хетероструктури са предизвикателство и от чисто физична гледна точка. Фундаменталните им свойства се влияят до голяма степен и се определят от размерното квантуване на електронните състояния, от анизотропията на кристалната структура и напреженията в различните съставляващи слоеве на хетероструктурите.

Процеси на локализация на носителите в МКЯ вследствие на различни фактори, като структурни дефекти, водещи до грапавост на интерфейсите и флукутации на ширината на ямите, флукутации в състава на тройното съединение и наличие на силни вътрешни полета поради спонтанната и пиезоелектричната поляризации, са обект на обширни изследвания в III-нитридите системи. Когато грапавостта на интерфейса яма/барьер, водеща до флукутации на ширината на ямата, е съизмерима с ширината на КЯ, тя трябва да се вземе под внимание при пресмятане на енергията на ограничаване на екситона и разпределението на вълновите функции в ямите. Поради малкия радиус на Bohr на екситона в GaN (3 nm) енергиите на преход са чувствителни към флукутациите на ширината на ямата, съответстващи на пълен c -вектор (два монослоя, $2 \text{ MC} = 0,52 \text{ nm}$) и/или на $\pm c/2$ -вектор ($1 \text{ MC} = 0,26 \text{ nm}$). Проблемът става много по-съществен при наличието на характерните за нитридите вюрцитни материали вътрешни поляризационни полета, които модифицират потенциалния профил на структурата. Това поражда пространствено разделение на електроните и дупките от полето, което ги отмества към двата срещуположни интерфейса. Така вътрешните електрични полета в МКЯ влияят на силата на осцилатора на екситоните и положението на съответните ФЛ пикове [6]. Възниква квантово ограничен ефект на Щарк (quantum confinement Stark effect, QCSE), който се проявява в червено отместване на енергиите на преход на КЯ, за разлика от синьото отместване, предизвикано от квантово ограничение на носители [7].

2. НАПРЕГНАТИ СВРЪХРЕШЕТКИ С КЪС ПЕРИОД

Свръхрешетките (СР) са изкуствено създадени хетероструктури, в които многократно и периодично се редуват два полупроводникови слоя, изпълняващи роля на потенциална яма и барьер с широчини L_w и L_b . Периодът $d = L_w + L_b$ на периодичния потенциал на СР трябва да изпълнява условието $d \gg a$, където a е константата на решетката на полупроводников материал, а големините на векторите на обратната решетка са $k_d \ll k_b$ в зоната на Brillouin, която се простира в границите $(-\pi/d, +\pi/d)$. Като се намалява ширината на бариерните слоеве, взаимодействието между съседните ями се засилва, носителите могат да тунелират през бариерите, вследствие на което цялата структура наподобява силно анизотропен тримерен кристал.

Дискретните енергетични нива на носителите в ямите се разцепват в мини-зони, а обвиващите функции на носителите се простират перпендикулярно на слоевете.

Напрегнати са СР, при които отделните слоеве са достатъчно тънки, така че решетъчното несъответствие между слоевете не предизвиква образуване на интерфейсни дефекти. Чрез съгласуване на решетъчното несъответствие и минимизиране на свободната енергия се получава стабилна структура, в която отделните слоеве са напрегнати. Наблюдавани са обаче и много по-дебели СР структури от критичните, които са все още съгласувани, напрегнати и стабилни.

В последните години се изследваха главно хетероструктури $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ с композиционен състав $x_{\text{Al}} < 0,6$ и независимо от засиления изследователски интерес, твърде малко информация е публикувана върху свойствата на AlN/GaN свръхрешетки [8–12] поради трудности при процеса на израстването им. Интерфейсът трябва да е надлъжно гладък, както и преходът в състава да е рязък, поради силното влияние на грапавостта на интерфейса върху електронната подвижност на двумерния електронен газ (2DEG), формиращ хетеропрехода. Към фундаменталните изследвания се отнасят изучаването на микроструктурата на хетеро-интерфейсите; КЯ с дефекти, локализирани в интерфейсите; влиянието на неподредеността на интерфейсите в излъчвателите върху квантовата ефективност. Допълнително към тази група изследвания попадат изучаването на ефектите на макронапрежения и деформации, свързани с различни модели и механизми на епитаксиално израстване и отражението им върху оптичните свойства.

Тези характерни интерфейсни ефекти в полярните нитридни хетероструктури като AlN/GaN могат да бъдат използвани при проектиране на нови уреди. Например могат да бъдат полезни в структури с вертикален транспорт за линейни и нелинейни уреди, включително основани на ефекти на резонансно тунелиране за свръх-високоскоростна електроника, поради следните причини.

- Поляризационният заряд може да предизвика силно наклоняване на зоните и ефект на тунелиране.
- Фиксираният заряд на интерфейса $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ може да бъде използван за управление на наклона на зоните в I–V характеристиките на преходите чрез промяна на дебелините на отделните слоеве.

2.1. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА

В настоящата работа представяме резултати по изследване на електронната структура на СР от AlN/GaIn , получени чрез металоорганична епитаксия от газова фаза (MOVPE) [13]. Свръхрешетките са с къс период и на-

прегнати, тъй като слоевете са с дебелини, под критичните за възникване на пластична релаксация на решетъчните несъответствия. Поради това се наблюдава редуване на разтягащо/свиващо напрежение в двата слоя AlN/GaN в рамките на един период, дължащо се на решетъчното несъответствие между AlN и GaN (~ 2,5% разлика на обемните решетъчни константи). Независимо от това, поради процеси, контролиращи епитаксиалното израстване, възникват интерфейсни дефекти.

Тук представяме изследванията върху електронната структура на AlN/GaN свръхрешетка от 10 периода GaN яма/AlN бариер с дебелини съответно 45,4 Å и 14,3 Å. Беше използван подход за съгласувано решаване на уравненията на Шрьодингер и Поасон в приближение на ефективната маса и метод на обвиващата функция. Отчетени са особеностите на конкретната структура, а именно, възникване на квантово ограничен ефект на Щарк поради вътрешните вградени поляризационни полета.

Кристалите от групата III-нитриди притежават собствено спонтанно поляризационно поле поради хексагоналната симетрия. То се проявява най-силно при хетероинтерфейс. При всяка изкуствено създадена структура, която нарушава транслационната симетрия по *c*-оста (0001) (като например, структура с мултиквантови ями или CP), се проявява вътрешната поляризация по посока на същата ос. Когато са еластично деформирани, в кристалите от групата C_{6v}^4 възниква и пиезоелектрична поляризация. При структури от AlN/GaN е оценено, че спонтанната поляризация е по-голяма от пиезоелектричната [14]. В хексагонална структура спонтанната поляризация P_{sp} има фиксирана посока [0001] по оста *c* (полярната ос), т.е. връзките са насочени от катион (Ga или Al) към анион (N).

Векторът на пиезоелектричната поляризация \vec{P}_{pz} се задава с

$$\vec{P}_{pz} = \hat{e} \cdot \hat{\epsilon}, \quad (1)$$

където $\hat{\epsilon}$ е тензорът на деформация, а \hat{e} – пиезоелектричният тензор, който се дефинира като производна на поляризацията по отношение на деформацията. Заради вюртцитната симетрия броят независими компоненти на \hat{e} се редуцира до три: e_{13} , e_{31} и e_{33} , където индексът три отговаря на оста *c*. Компонентата на \vec{P}_{pz} по оста *c* се задава с

$$P_{pz}^z = e_{33}\epsilon_{zz} + e_{31}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \equiv P_{pz}. \quad (2)$$

Тук $\epsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}}\epsilon_{xx}$ е деформацията по оста *c*, а ϵ_{xx} и ϵ_{yy} са деформациите в равнината (0001), като $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0}$. Тогава компонентата на вектора на пиезоелектрична поляризация по оста *c* е свързан с двусосна деформация (описваща се от ϵ_{xx}) посредством

$$P_{pz} = 2\varepsilon_{xx}(e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}}). \quad (3)$$

Пълната поляризация по оста c е

$$P_{tot} = P_{sp} + P_{pz}. \quad (4)$$

Електричното поле, предизвикано от поляризацията, ще промени потенциалния профил на хетероструктура от редуващи се квантови ями и бариери. В областта на ямите допълнителното поле ще бъде [15]

$$F_w = (P_b - P_w)L_b/(L_w + L_b)\varepsilon_0\varepsilon_w. \quad (5)$$

В областта на бариерите полето е

$$F_b = (P_w - P_b)L_w/(L_w + L_b)\varepsilon_0\varepsilon_b. \quad (6)$$

където P_w и P_b са пълните поляризационни полета съответно в областта на ямите и бариерите, L_w и L_b са техните широчини, а ε_w и ε_b – относителните диелектрични проницаемости на съответните материали.

Полетата в ямите и бариерите са пресметнати, като са използвани следните параметри. Прекъсването в профила на проводимата зона ΔE_c на границата AlN/GaN е 1,75 eV, като разликата между забранените зони $\Delta E_g = 2,7$ eV се разпределя, като $\Delta E_c/\Delta E_v = 0,65/0,35$ [16]. Стойностите на ефективна маса на електроните са $0,2m_0$ (GaN) и $0,4m_0$ (AlN), маса на тежките дупки $1,42m_{hh}$ (GaN) и $3,53m_{hh}$ (AlN) и маса на леките дупки $0,3m_{lh}$ (GaN) и $3,53m_{lh}$ (AlN), E_g (GaN) = 3,47 eV и E_g (AlN) = 6,2 eV, $\varepsilon_w = 10$ (GaN) и $\varepsilon_b = 8,5$ (AlN) [17]. Така са пресметнати стойности на поляризационните полета $F_w = -2,7$ MV.cm⁻¹ и $F_b = 8,6$ MV.cm⁻¹. Тъй като на повърхността на структурата съществува обеднена област [18], това дава отражение върху потенциалния профил и се налага стойностите за полетата да се коригират според [19]:

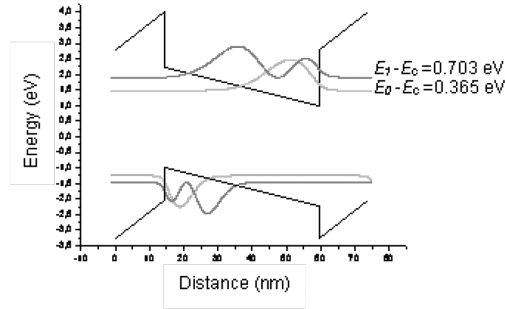
$$F_w = -2,0$$
 MV.cm⁻¹ и $F_b = 6,3$ MV.cm⁻¹. (7)

При тези полета е пресметнат падът на потенциала в бариерите и ямите. При ширини $L_w = 45,4$ Å на ямите, а $L_b = 14,3$ Å – на бариерите, падовете са съответно

$$\Delta V_1 = eL_bE_b = 0,90$$
 eV, $\Delta V_2 = eL_wE_w = 0,90$ eV, (8)

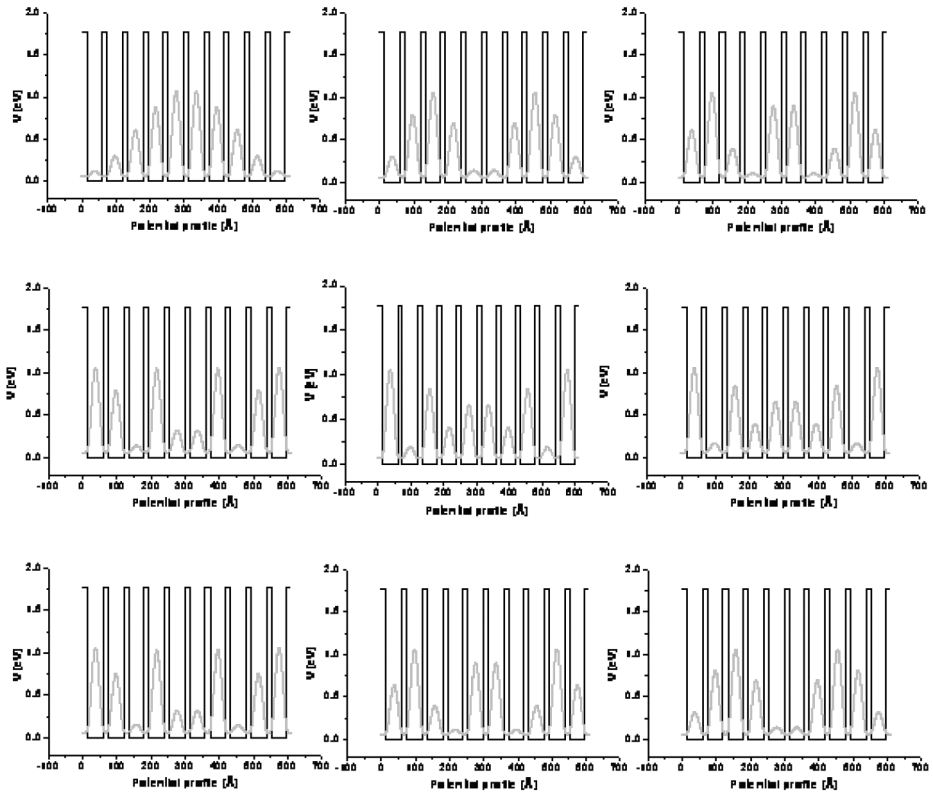
т.е. потенциалният профил на решетката няма да притежава глобален наклон, освен ако не приложим външно поле.

Определени бяха ширините на минизоните и съответните вълнови функции за десетте поднива в минизоните. Пресметнати бяха свързаните състояния за първата и втората минizona за електрони (E_0, E_1) и тежки дупки (HH_0, HH_1) и влиянието върху тях на поляризационните полета за една отделна яма (фиг. 1) и за структурата от 10 периода яма/барьер (45,4 Å /14,3Å).



Фиг. 1. Основното и първото ниво $E_{0,1}$ за електрони спрямо ръба на зоната на проводимост E_c и тежки дупки $HH_{0,1}$ и вълновите функции за отделна квантова яма

На фиг. 2 са показани пресметнатите $|\psi|^2$ на вълновите функции за десетте поднива $e_1 \div e_{10}$ в първата минizona, които дават вероятността за намиране на електрон на съответното състояние без отчитането на вътрешните полета.

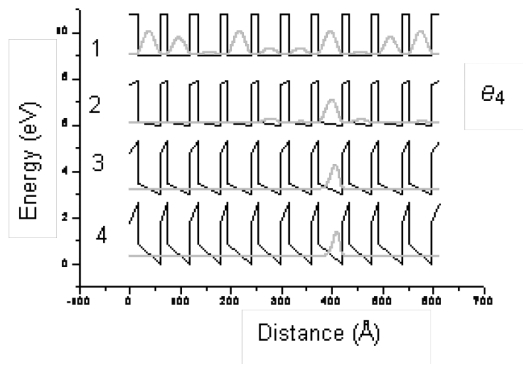


Фиг. 2. Пресметнатите $|\psi|^2$ на вълнови функции за десетте електронни поднива $e_1 \div e_{10}$ в първата минizona E_0 без отчитането на поляризационните полета

На фиг. 3 е представен потенциалният профил и вълновата функция на едно електронно подниво (e_4) от средата на първата минizona E_0 , пресметнати за последователно увеличаващи се поляризационни полета – без поле, слабо, средно и силно. Очевидно е настъпването на локализация с нарастване на полето. Условието за поява на локализация на носителите в отделните ями е падът на напрежението в една яма qFL_w да бъде по-голям от ширината на съответната минizona ΔE :

$$qFL_w > \Delta E, \quad (9)$$

т.е. наблюдава се ефектът на Щарк. Условиата на настъпване на локализация са изследвани теоретично по-долу.

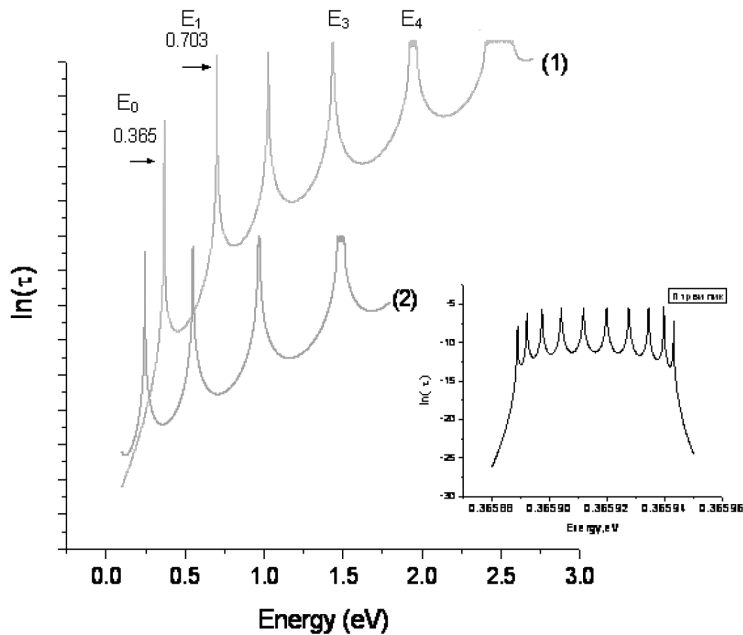


Фиг. 3. Потенциалният профил и вълновата функция на електронно ниво от средата на първата минizona (e_4), пресметната за последователно увеличаващи се поляризационни полета: 1) без поле, 2) слабо, 3) средно и 4) силно поле

2.2. ПРОЦЕСИ НА РЕЗОНАНСНО ТУНЕЛИРАНЕ

За същата СР структура с помощта на формализма на трансферните матрици беше пресметнат коефициентът на тунелно преминаване τ на свръхрешетката [20–22]. За да се покаже необходимостта от отчитане на ефекта на поляризационните полета на интерфейсите, е пресметнат коефициентът на тунелиране за свръхрешетката в отсъствие и с отчитане на вътрешни поляризационни полета. Направени са пресмятания и в случая на приложено външно напрежение. На фиг. 4 е показан коефициентът на тунелиране в логаритмичен мащаб $\ln(\tau)$, като за яснота двата спектъра са отместени вертикално. Потенциалният профил на ямите и бариерите в случая с вътрешни поляризационни полета е различен, което води до разликата в $\tau(\epsilon)$.

Тъй като дебелината на AlN барьер е само 1,43 nm, се формират минизони (E_j , където $j = 0, 1, 2, \dots$) вместо дискретни енергетични нива. С нарастването на j ширината на минизоните нараства. На фигурата се наблюдават отделни пикове, които отговарят на отделните минизони, тъй като $\tau(E) = \delta(E_z - E_j)$. Пиковете на коефициента на тунелиране са отместени към по-високи енергии след отчитане на поляризационното поле, а също и броят на минизоните, попадащи в ямите, е различен. Фината структура на първия пик е показана също на фиг. 4. Структурата на пиковете показва, че всяка минизона е квазиконтинуум, т.е. съставена от ниво на отделна яма, разцепено толкова пъти, колкото са взаимодействащите ями в хетероструктурата, в разглеждания случай 10.

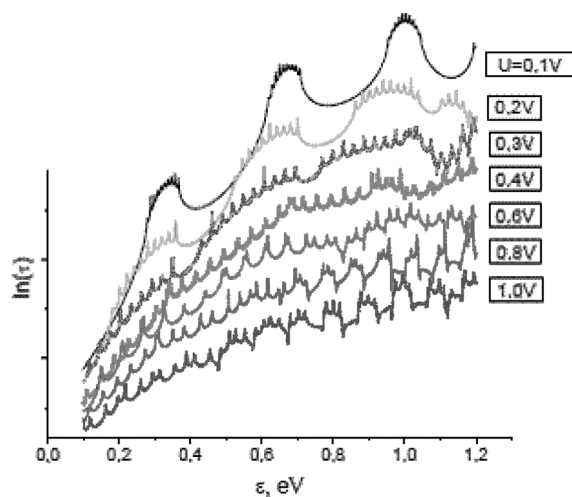


Фиг. 4. Коефициентът на тунелиране като функция на енергията за свръхрешетка AlN/GaN с (1) и без (2) отчитане на вътрешните поляризационни полета. Включена е детайлна структура на първия пик от графиката на коефициента на тунелиране (1)

На фиг. 5 са показани коефициентите на тунелиране в няколко случая, когато към решетката е приложено външно поле с различна големина [22]. Разглеждаме само промяната на първите три минизони, тъй като приложеното напрежение е не по-голямо от 1 V и следователно електроните придобиват енергии от порядъка на 1 eV, ако отчетем и термичното възбуждане.

Ефектът на външното електрично поле върху минизонната структура е

разширяване на минизоните. При U : 10÷200 mV ясно е видима фината им структура. При U : 200÷300 mV минизонната структура започва да се нарушава. При по-високи полета характерната структура на първите минизони вече не се поддържа и в свръхрешетката има само дискретни нива.



Фиг. 5. Промяна на коефициента на тунелиране на свръхрешетка AlN/GaN при поставяне във външно електрично поле

На фиг. 6 са представени десетте поднива в първата минизона и тяхното отместване по енергия под действието на приложено напрежение. Нанесени са стойностите на ширината на минизоната за три стойности на напрежението – 100, 200 и 300 mV. След това е определено напрежението, при което е изпълнено условието за разцепване на минизоната ΔE според неравенство (9). Така получаваме стойност 0,342 mV за приложеното външно поле. Очевидно под действие само на поляризационното поле минизоните не са разцепени и локализацията още не е настъпила.

Трябва да се има предвид, че дебелините на ямите и бариерите са средни стойности, но флуктуации в дебелините им и грапавостта (по интерфейсите им, както беше вече дискутирано, са очаквани явления и винаги могат да повлияят върху реалните стойности на енергиите на локализация. Освен това е възможно, както беше определено от структурни изследванията с ТЕМ [23], дебелините на отделните ями да са нееквивалентни и полето също ще бъде нееквивалентно разпределено през решетката. В реалния случай локализацията на носителите в отделните ями може да настъпи при по-различни стойности на напрежението. Разглежданите явления имат отношение към процесите на електронен тунелен транспорт перпендикулярно на AlN бари-

ери [24] и проява на отрицателно диференциално съпротивление, процеси на резонансно тунелиране, които се очаква да доведат до разработване на излъчватели в терахерцовата област.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nakamura, S., G. Fasol. *The Blue Laser Diode*. Berlin, 1997.
- [2] Gil, B. *Group III Nitride Semiconductor Compounds*. Oxford, 1998.
- [3] Machhadani, H., P. Kandaswamy, S. Sakr, A. Vardi, A. Wirtmüller, L. Nevou, F. Guillot, G. Pozzovivo, M. Tchernycheva, A. Lupu, L. Vivien, P. Crozat, E. Warde, C. Bougero, S. Schacham, G. Strasser, G. Bahir, E. Monroy, F. H. Julien. *New Journal of Physics*, 2009, **11**, 125023.
- [4] Bernardini, F., V. Fiorentini. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**, R9427.
- [5] Gmachl, C., H. M. Ng, S. N. G. Chu, A. Y. Cho. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 3722.
- [6] Bernardini, F., V. Fiorentini, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, R 10024.
- [7] Lefebvre, P., J. Allegre, B. Gil, H. Mathieu, P. Bigenwald, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 15363.
- [8] Baumann, E., F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Golka, W. Schrenk, G. Strasser, L. Kirste, S. Nicolay, E. Feltin, J. F. Carlin, N. Grandjean. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 041106.
- [9] Buchheim, C., R. Goldhahn, A. T. Winzer, G. Gobsch, U. Rossow, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, F. Furtmayr, M. Eickhoff. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 241906.
- [10] Martinez, C. E., N. M. Stanton, A. J. Kent, C. R. Staddon, S. V. Novikov, C. T. Foxon, *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**, 7785.
- [11] Tchernycheva, M., L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, M. Albrecht. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 125347.
- [12] C. Bayram, B. Fain, N. Péré-laperne, R. McClintock, M. Razeghi. In: *Proc. of SPIE*, 2009, **7222**, 722212-9.
- [13] Yamaguchi, S., M. Kosaki, Y. Watanabe, Y. Yukawa, S. Nitta, H. Amano, I. Akasaki. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 3062;
- Yamaguchi, S., Y. Iwamura, Y. Watanabe, M. Kosaki, Y. Yukawa, S. Nitta, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 802.
- [14] Ambacher, O., B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, M. Stutzmann. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, 334.
- [15] Fiorentini, V., F. Bernardini, F. Della Sala, A. D. Carlo, P. Lugli. *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 8849.
- [16] Tchernycheva, M., L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Remmele, M. Albrecht. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 153113.
- [17] Ambacher, O., J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, L. F. Eastman. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 3399.
- [18] Rizzi, A. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **190**, 311.
- [19] Paskov, P. P., J. P. Bergman, V. Darakchieva, T. Paskova, B. Monemar, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki. *Phys. Status Solidi (c)*, 2005, **2**, 2345.
- [20] Davies, John H. *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors*. Cambridge, 1998.
- [21] Асенова, Иглика. Магистърска дипломна работа, СУ „Св. Кл Охридски“, Физически факултет, 2010.
- [22] Asenova, I., E. Valcheva. *J. of Phys.: Conf. Series*, 2012, **398**, 012014.

- [23] Valcheva, E., T. Paskova, G. Radnozi, L. Hultman, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, **340–342c**, 1129.
- [24] Valcheva, E., K. Kirilov, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki. *Phys. Status Solidi (c)*, 2009, **6**, S751.

Дата на постъпване: 30.01.2014 г.

Рецензент: не е определен, ръкописът е резюме на докторска дисертация

WATER VAPOUR ANOMALY DURING THE 2003 EUROPEAN SUMMER

GUERGANA GUEROVA

*Department of Meteorology and Geophysics, Faculty of Physics,
Sofia University “St. Kliment Ohridski”*

*Гургана Герова. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВОДНАТА ПАРА ПО ВРЕМЕ НА ТОПЛИННАТА
ВЪЛНА ПРЕЗ 2003 ГОДИНА*

Както климатичните модели, така и наблюденията, показват, че в световен мащаб водната пара се увеличава с около 7 % за всеки 1 °C увеличение на температурата. През лятото на 2003 г. средната температура от юни до август е средно 3 °C по-висока от 2001–2006 г. През юни 2003 г. средномесечната температура е 3 до 5 °C над тази през 2001-2006 г. и това води до увеличение на ИВП между 21 и 25 %, докато през август 2003 г. същата температурна аномалия води до увеличение между 6 и 10 %. Този слаб отговор на ИВП през август 2003 г. е вероятно свързан с дефицит на почвена влага, породена от липсата на валежи през пролетта на 2003 г. (–56 %).

Guergana Guerova. WATER VAPOUR ANOMALY DURING THE 2003 EUROPEAN SUMMER

Both climate models and observations indicate that globally the column-integrated water vapor increases by about 7 % for every 1° C increase of temperature. During 2003 summer the temperature from June to August was on average 3° C higher than 2001-2006. In June 2003 the monthly mean temperature is on average 3 to 5° C above the 2001-2006 mean and the IWV increased by 21 to 25 %. While in August 2003 the same temperature anomaly resulted in 6 to 10 % increase of IWV. This weak response of IWV to radiative forcing in August 2003 is likely linked to the soil moisture deficit driven by a strong precipitation deficit in the 2003 spring (-56 %).

Keywords: Global Navigation Satellite Systems (GNSS), GNSS meteorology, atmospheric water vapour, heat wave

PACS numbers: 92.40.Zg 92.60.J- 92.70.Ly

For contact: Guergana Guerova, Department of Meteorology and Geophysics, Faculty of Physics, Sofia University “St. Kliment Ohridski”, 5, J. Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria,
E-mail: guerova@phys.uni-sofia.bg

1. INTRODUCTION

Both climate models and observations indicate that the column-integrated atmospheric water vapor increases by about 7 % per 1° C increase of temperature [1–5]. This is in agreement with the Clausius-Clapeyron relation which predicts 6 to 7 % K⁻¹ increases in water vapor if relative humidity remains constant. As 86 % of the world's evaporation comes from the oceans [6], they control the global increase in water vapor. Large positive trends in atmospheric water vapor are reported over the North Atlantic [4] for the period 1988–2001. In contrast, no evident positive trend was found over Europe. This paper aims to investigate the temperature-water vapour feedback during the 2003 European summer.

According to [7], the 2003 mean summer temperature in Switzerland was on average 3° C higher than the 1961–90 mean, corresponding to an excess of up to 5 standard deviations. The unusually high temperatures were associated with persistent anticyclonic blocking. [8] suggest that over 10 day long heat wave in August 2003 may be a manifestation of an exceptional northward extension of the Hadley Cell. In many regions the annual precipitation deficit was 50 % below the average [9]. The August 2003 heat wave represents a valuable benchmark case because regional climate model simulations [7] suggest that by 2100 every second summer could be as warm or warmer and as dry or dryer.

Switzerland comprises three basic topographical areas: the Swiss Alps, the Swiss plateau and the Jura mountains along the northwestern border with France. The Swiss plateau stretches from Lake Geneva on the French Border across central Switzerland to Lake Constance on the German and Austrian borders. The plateau has an average altitude of 580 m. The Swiss Alps form part of a chain of mountains that stretch across southern Europe and isolate Northern Europe from the Mediterranean Sea. The Swiss Alps have an average altitude of 1700 m and cover nearly two thirds of the surface area of Switzerland. The Swiss climate is generally temperate, but vary greatly between the localities, from glacial conditions on the mountaintops to Mediterranean climate at Switzerland's southern tip. In the Köppen-Geiger climate classification, the Swiss Plateau is classed as Maritime Temperate or Oceanic climate, temperate without dry season and with warm summer (Cfb), the Alps are classified as tundra climate (ET) and the climate of south of the Alps region is classified as temperate without dry season and with hot summer (Cfa) [10]. Thus, the water vapor feedback will be studied within those climatic zones.

2. DATA-SETS

Hourly Integrated Water vapour (IWW) observations were obtained from five stations of the Swiss ground-based GNSS network [11], operated by the Swiss Federal Office of Topography: two in the Swiss plateau, Payerne (PAYE) and

Neuchatel (NEUC); two in the Swiss Alps, Davos (DAVO) and Andermatt (ANDE); and one south of the Alps, Locarno Monti (LOMO) (see table 1). The GPS IWV is derived following [12] and [13] and is available through the Studies in Atmospheric Radiative Transfer and Water vapour Effects (STARTWAVE) database [14].

MeteoSwiss operates one radiosonde station in Payerne, which is collocated with the PAYE GNSS station. A balloon sounding is performed twice a day at 00 and 12 UTC measuring temperature, pressure, humidity and wind profiles. The sonde is type SRS 400 manufactured by MeteoLabor and is equipped with a fast response VIZ ACCU-LOK carbon hygistor sensor to measure relative humidity with an accuracy of 2 % rms [15].

Table 1. Column 1–3: station name, location and climatic zone type and altitude. The stations marked with a star the GNSS and meteorological stations are not collocated

Instrument name	Location – climatic zone	Altitude [m] asl.
GNSS Payerne (PAYE)	Swiss Plateau – Cfb	491
GNSS Neuchatel (NEUC)*	Swiss Plateau – Cfb	455
GNSS Davos (DAVO)	Swiss Alps – ET	1591
GNSS Andermatt (ANDE)*	Swiss Alps – ET	2284
GNSS Locarno (LOMO)	South of Alps – Cfa	380
Radiosonde	Swiss Plateau – Cfb	491

The automatic surface monitoring network of MeteoSwiss (ANETZ) covers all regions and altitudes of Switzerland. All instrument measurements are recorded automatically at 10 minute intervals. Temperature and precipitation observations from five stations: Payerne collocated with the PAYE GNSS station, Neuchatel within 2 km from NEUC GNSS station, Davos collocated with DAVO GNSS station, Andermatt within 2 km from ANDE GNSS station, and Locarno Monti collocated with LOMO GNSS station are used in this work. Note that at Andermatt there is a 33 m altitude difference between the GNSS and the surface data but no height correction was applied to the temperature reported in table 4.

3. WATER VAPOUR ANOMALY DURING 2003 SUMMER

Figure 1 presents the monthly mean IWV from the radiosonde measurements in Payerne during the 13 year period 1994–2006. When contrasted to the 13-year mean IWV data (dashed blue line), the following features stand out in 2003 (solid red line): i. IWV decrease in February 2003; ii. IWV increase in June 2003; and iii. IWV close to the average in July and August 2003. The same features are seen in

fig. 2 top left panel, which shows the GNSS derived IWV at station Payerne for the period 2001–2006.

The 1994–2006 mean annual radiosonde IWV (column 2 in table 2) is 15.1 mm versus 15.0 mm in 2003 (column 3 in table 2). The mean 2003 GNSS IWV in Payerne (column 3 in table 3) reaches 15.6 mm versus 16.1 mm for the 6 year annual mean 2001–2006. The radiosonde IWV 2001–2006 mean is 15.4 mm. It is to be noted the difference between the radiosonde and GNSS is expected and reflects the different sampling frequency as well as the length of the time series. In 2003 both the radiosonde and the GNSS derived IWV show a small decrease in the range -3 to -1 % when compared to the 13 or 6 year mean. Note, however, that recorded in Payerne temperature increased by 0.5° C in 2003. The seasonal mean IWV for December to February (DJF), March to May (MAM) and June to August (JJA) are given in columns 4 to 9 of tables 2 and 3. During the 2003 winter, the IWV from GNSS measures a small increase of 0.2 mm ($+2$ %) compared to 6 year mean, while the radiosonde measures on average -0.4 mm (-9 %) compared to 13 year mean. The 6 year mean winter was -0.1° C colder than 2003. The 2003 spring IWV variation is in the range -2 to $+3$ % for the 6 and 13 year mean respectively. During the 2003 summer, consistent 1.4 mm ($+6$ %) increase in IWV is obtained with both technique. The 2003 summer temperature in Payerne increased by about 3° C compared to 6 year mean (table 4).

A similar IWV increase of 1.5 mm ($+6$ %) is seen in the JJA 2003 at Neuchatel (fig. 2 top right panel and table 3). Note that Neuchatel and Payerne are located in the Swiss plateau, i.e. in the climatic zone Cfb. The JJA 2003 water vapour increase is a result of an increase of surface temperature of close to 3° C at both locations as seen in table 4. The high alpine stations Davos and Andermatt, both above 1500 m, present another climatic zone to study the water vapour feedback. During the JJA 2003 period, the water vapour increased by 7 and 9 %, respectively, while the temperature was 2.4 and 3.1° C above the 2001–2006 summer mean. The GNSS station in Locarno Monti is in southern Switzerland in a region where the climate is influenced by the Mediterranean sea. Similarly, the 2003 summer was 3° C hotter compared with the 2001–2006 mean summers and the column integrated water vapour increased by about 9 %. Clearly, it can be concluded that across 3 climatic zones in central Europe the 2003 summer was consistently about 3° C hotter and between 6–7 % wetter when compared to the 2001–2006 mean summer.

The precipitation observations at the 5 locations are also examined. The last column in table 5 shows the 2003 summer precipitation. It can be seen that at all 5 locations it is 28 % below the 2001–2006 mean (column 9 in table 5). Further intercomparison in spring (MAM) shows that the precipitation decreased by more than 50 % in 2003, which is consistent for all 5 stations.

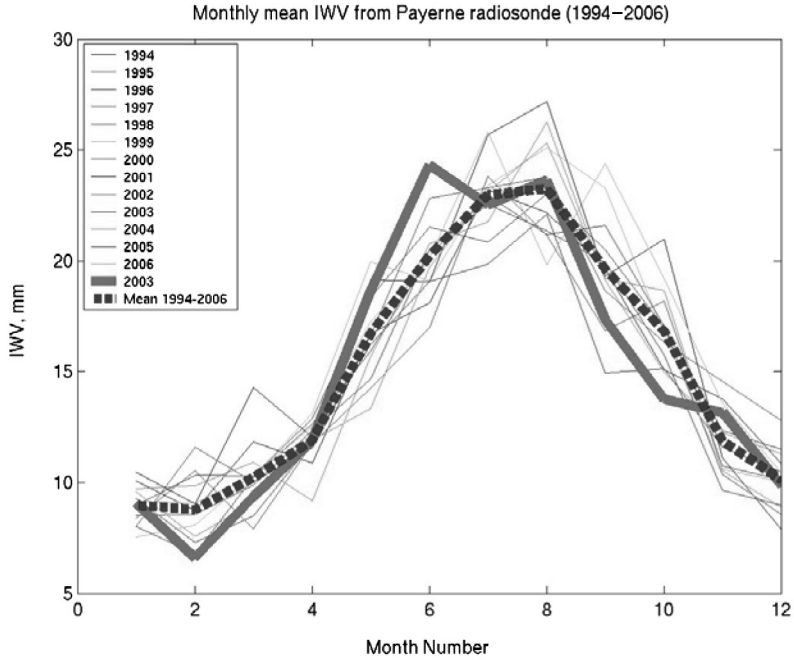


Fig. 1. Monthly mean I WV in [mm] from the radiosonde in Payerne, Switzerland. The thin lines are individual years from 1994 to 2006, the thick line is the 2003 mean and the dashed line is the 1994–2006 mean

A very robust finding in all climate models [16] is for an increase in potential evapotranspiration with global warming. In the absence of precipitation, the surface drying is enhanced, which leads to increased risk of heat waves and wild fires because once the soil moisture is depleted all the heating goes into raising temperatures and wilting plants [17]. It is likely that this scenario is a crucial factor in the 2003 summer. The monthly mean I WV and surface temperature give a better picture of the processes during the 2003 summer. As mentioned water vapour peaked in June 2003 (fig. 2 all panels). In all 5 stations this represents an increase compared to 2001–2006 period in the range from 21 to 25 %. In June 2003, the monthly mean temperature in Payerne is about 5° C higher than the 2001–2006 mean. Thus it is to be concluded that in June 2003 the water vapour response to increase in surface temperature is consistent with the Clausius-Clapeyron equation. July 2003 has close to the mean 2001–2006 temperature and I WV. Interestingly, in August 2003 the monthly mean temperature in Payerne is again 5° C higher than the 2001–2006 monthly mean, but the I WV is only 6 % higher. At the remaining 4 stations the I WV increase in August 2003 is in the range 6 to 10 %. Thus it is to be concluded that the same increase in surface temperature resulted a factor of 2

to 3 weaker response of IWV in August 2003. The lack of substantial water vapor increases in August is probably a result of the soil moisture depletion driven by a large negative precipitation anomaly in spring 2003 (-56 %). Thus, it can be concluded that Clausius-Clapeyron equation is likely to hold in the early summer until the stored moisture in the soil is depleted then later in the summer the warming resulted in a heat-wave in August 2003.

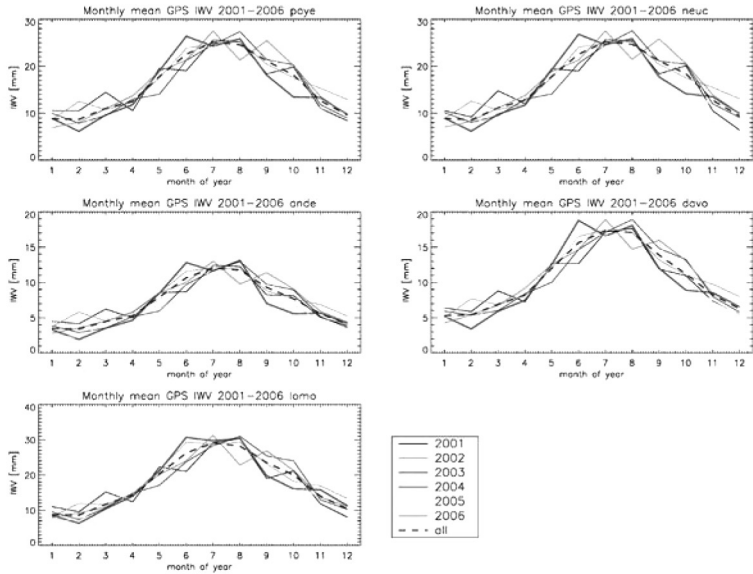


Fig. 2. Monthly mean IWV in [mm] from GNSS for 2001–2006. PAYE (top left panel), NEUC (top right panel), ANDE (middle left panel), DAVO (middle right panel) and LOMO (bottom left panel). The thick line is the 2003 mean and the dashed line is the 2001–2006 mean

Table 2. IWV in [mm] for the Payerne radiosonde. Column 1: station name; column 2–3: annual mean IWV for 1994–2006 period and 2003 accordingly; column 4–5: December, January and February (DJF) mean for 1994–2006 and 2003; column 6–7: March, April and May (MAM) mean for 1994–2006 and 2003; column 8–9: June, July and August (JJA) mean for 1994–2006 and 2003. The 2003 IWV departure from 1994–2006 mean is given in the last line. GNSS and meteorological stations coordinate

Instrument name	1994–2006	2003	1994–2006	2003	1994–2006	2003	1994–2006	2003
	mm	mm	DJF	DJF	MAM	MAM	JJA	JJA
Radiosonde	15.1	15.0	9.3	8.5	12.9	13.3	22.1	23.5
Changes		-1 %		-9 %		+3 %		+6 %

Table 3. GNSS derived IWV in [mm] for five stations in Switzerland. Column 1: station name; column 2–3: annual mean IWV for 2001–2006 period and 2003 accordingly; column 4–5: December, January and February (DJF) mean for 2001–2006 and 2003; column 6–7: March, April and May (MAM) mean for 2001–2006 and 2003; column 8–9: June, July and August (JJA) mean for 2001–2006 and 2003. The averaged IWV across all five stations is given in line 8. The 2003 IWV departure from 2001–2006 mean is given in the last line

GNSS station name	2001–2006 am	2003 am	2001–2006 DJF	2003 DJF	2001–2006 MAM	2003 MAM	2001–2006 JJA	2003 JJA
Payerne (PAYE)	16.1	15.6	9.1	9.3	13.8	13.5	24.1	25.5
Neuchatel (NEUC)	16.2	15.7	9.0	9.4	13.9	13.6	24.1	25.6
Davos (DAVO)	10.7	10.4	5.7	5.5	9.0	8.6	16.7	17.8
Andermatt (ANDE)	7.2	6.8	3.7	3.5	5.9	5.4	11.5	12.5
Locarno (LOMO)	18.0	17.8	9.2	9.4	15.5	15.2	27.8	30.2
all stations	13.6	13.3	7.3	7.4	11.6	11.3	20.8	22.3
all stations		-2 %		+1 %		-3 %		+7 %

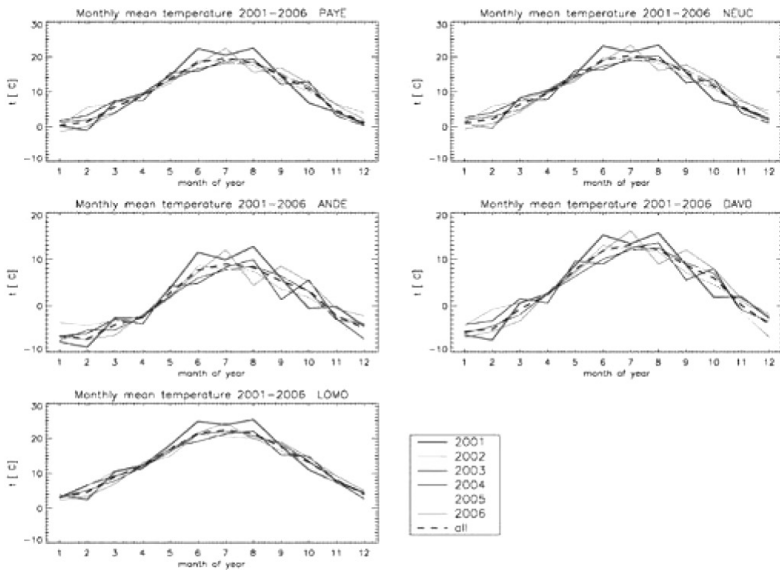


Fig. 3. Monthly mean surface temperature in [$^{\circ}$ C] at PAYE (top left panel), NEUC (top right panel), ANDE (middle left panel), DAVO (middle right panel) and LOMO (bottom left panel). The thick line is the 2003 mean and the dashed line is the 2001–2006 mean

Table 4. Temperature in [°C] at five meteorological stations in Switzerland. Column 1: station name; column 2–3: annual mean temperature for 2001–2006 period and 2003 accordingly; column 4–5: December, January and February (DJF) mean for 2001–2006 and 2003; column 6–7: March, April and May (MAM) mean for 2001–2006 and 2003; column 8–9: June, July and August (JJA) mean for 2001–2006 and 2003. The averaged temperature across all five stations is given in line 8. The 2003 departure from 2001–2006 mean is given in the last line

GNSS station name	2001–2006 am	2003 am	2001–2006 DJF	2003 DJF	2001–2006 MAM	2003 MAM	2001–2006 JJA	2003 JJA
Payerne (PAYE)	9.7	10.2	1.0	1.1	9.4	10.4	18.8	21.6
Neuchatel (NEUC)	10.6	11.0	1.8	1.7	10.1	11.2	19.5	22.6
Davos (DAVO)	3.9	4.4	-4.9	-5.3	3.2	4.0	12.3	14.7
Andermatt (ANDE)	0.8	1.4	-6.1	-6.8	-1.3	-0.5	8.3	11.4
Locarno (LOMO)	12.8	13.5	3.9	3.7	12.6	13.5	21.7	24.7
all stations	7.4	8.1	-0.86	-1.1	6.8	7.7	16.1	19.0
all stations		+0.7		-0.3		+0.9		+2.9

Table 5. Precipitation in [mm/month] at five meteorological stations in Switzerland. Column 1: station name; column 2–3: annual mean precipitation for 2001–2006 period and 2003 accordingly; column 4–5: December, January and February (DJF) mean for 2001–2006 and 2003; column 6–7: March, April and May (MAM) mean for 2001–2006 and 2003; column 8–9: June, July and August (JJA) mean for 2001–2006 and 2003. The averaged precipitation across all five stations is given in line 8. The 2003 departure from 2001–2006 mean is given in the last line

GNSS station name	2001–2006 am	2003 am	2001–2006 DJF	2003 DJF	2001–2006 MAM	2003 MAM	2001–2006 JJA	2003 JJA
Payerne (PAYE)	71.6	49.1	45.6	36.6	81.3	40.9	78.4	57.2
Neuchatel (NEUC)	82.0	55.7	62.1	58.5	73.1	30.0	93.9	80.4
Davos (DAVO)	81.2	67.3	52.4	40.3	62.9	38.0	135.0	105.2
Andermatt (ANDE)	108.8	98.6	108.7	141.5	116.8	58.2	119.3	83.8
Locarno (LOMO)	136.5	88.8	72.7	30.8	127.0	37.6	175.7	107.2
all stations	96.0	71.9	68.3	61.5	92.2	40.9	120.4	86.8
all stations		-25 %		-10 %		-56 %		-28 %

4. CONCLUSIONS

During 2003 summer (June, July and August) a consistent 6–7 % increase of IWV was observed by two techniques and across 3 climatic zones in Switzerland. The 2003 summer is on average 3° C hotter than the 2001–2006 seasonal mean summer temperature. The monthly mean temperature in 2003 is shown to have double peak in June and August with on average 3 to 5° C above the 2001–2006 mean. In contrast in 2001–2006 the temperature peaks in the month of July. Corresponding to the June 2003 temperature anomaly the IWV increases by 21 to 25 %. While in August 2003 the same temperature anomaly results in a 6 to 10 % increase of IWV. This weak response of IWV to radiative forcing in August 2003 is likely linked to the soil moisture deficit driven by a strong precipitation deficit in the 2003 spring (–56 %). An increase in evapotranspiration in June 2003 facilitates the soil moisture depletion and further heating went into raising temperature hence the heat wave in August 2003. It can be concluded that the interplay between precipitation, soil moisture, water vapour and radiative heating contributed to the onset of the heat wave conditions in August 2003. This study suggests that over land the applicability of the Clausius-Clapeyron equation depends on the interplay between precipitation, soil moisture, water vapour and radiative heating. Further case studies for the 2007 heat wave in Southeast Europe will give an insight of the regional applicability of this work. The ongoing GNSS global reprocessing campaign will provide a consistent long term time series (over 15 year) well suited for water vapour trend analysis. The work is a contribution to working group three of the COST Action ES1206 "Advanced Global Navigation Satellite Systems tropospheric products for monitoring severe weather event and climate (GNSS4SWEC)" 2013–2017.

Acknowledgements. This research is supported by a Marie Curie International Reintegration Grant (FP7-PEOPLE-2010-RG) within the 7th European Community Framework Programme. The COST Action ES1206 "Advanced Global Navigation Satellite Systems tropospheric products for monitoring severe weather events and climate (GNSS4SWEC)" is funded by the FP7. Dr. E. Brockmann from Swiss Federal Office of Topography, Bern provided GNSS tropospheric products. Thanks to MeteoSwiss for providing surface observations and radiosonde data. Dr. June Moland provided figure 1.

REFERENCES

- [1] Mitchell, J. F. B. et al. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 1987, **113**, 293.
- [2] Wentz, F. J., and M. Schabel. *Nature*, 2000, **403**, 414.
- [3] Allen, M. R., and W. J. Ingram. *Nature*, 2002, **419**, 224.
- [4] Trenberth, K. E. et al. *Climate dynamics*, 2005, **24**, 741.
- [5] Held, I. M., and B. J. Soden. *J. Clim.*, 2006, **19**, 5686.
- [6] Peixoto, J. P., and A. H. Oort. *Physics of climate*. New York, 1992.

- [7] Schaer, C., and G. Jendritzky. *Nature*, 2004, **432**, 559.
- [8] Beniston, M., and H. Diaz. *Global and Planetary Change*, 2004, **44**, 73.
- [9] Ciais, P. et al. *Nature*, 2005, **437**, 529.
- [10] Peel, M. C. et al. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2007, **11**, 1633.
- [11] Brockmann, E. et al. *Mitteilung des Bundesamtes fuer Kartographie und Geodaesie EUREF, Publ. Frankfurt, Germany*, 2002, **23**, 95.
- [12] Bevis, M. et al. *JGR*, 1992, **97**, 15787.
- [13] Emardson, T. R. et al. *JGR*, 1998, **103**, 1807.
- [14] Morland, J., et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**, 2039.
- [15] Richner, H. *Veroeffentlichungen der SMA-MeteoSchweiz*, 1999, **61**, 137.
- [16] Houghton, J. T., Y. Ding, D. Griggs, M. Noguer, P. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C. A. Johnson, IPCC, 2001:Climate Change 2001:The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 881 pp., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
- [17] Trenberth, K. E. et al. *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 2003, **84**, 1205.

Received: 13.02.2014

Referrer: Assoc. Prof. Elisaveta Peneva

ВЛИЯНИЕ НА ЙОНИЗИРАЩО ГАМА-ЛЪЧЕНИЕ ВЪРХУ ДЕЙСТВИЕТО НА ФЕРИТИНА

ИВАНИНА ТОДОРОВА¹, АНТОН ТОНЕВ²,
ЛИЛИЯ ВЛАДИМИРОВА-МИХАЛЕВА¹, ВАЛЕРИ КОЧЕВ¹

¹Катедра „Атомна физика“, Група „Медицинска физика и биофизика“,
Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“

²Клиника по лъчелечение, УМБАЛ „Царица Йоанна - ИСУЛ“

Иванина Тодорова, Антон Тонев, Лилия Владимирова-Михалева, Валери Кочев. ВЛИЯНИЕ НА ЙОНИЗИРАЩО ГАМА-ЛЪЧЕНИЕ ВЪРХУ ДЕЙСТВИЕТО НА ФЕРИТИНА

Работата е посветена на изследване на ефекта от облъчването на феритин с различни дози гама-лъчение, използвани в лъчетерапията. Въпреки че светлината от видимата и ултравиолетовата част на спектъра определено въздействат директно върху редокс- състоянието на феритиновото минерално ядро, оказва се, че въздействието на много по-високо енергетичното гама-лъчение не е пряко. Промени в нативната четвъртична структура на белтъка не се забелязват с помощта на абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия. Независимо от това обаче, при нарастване на дозата е налице улеснено възстановяване на неорганичното Fe^{3+} в ядрото и изпускане на Fe^{2+} от вътрешността на белтъка в присъствието на аскорбинова киселина като екзогенен редуктор. За обяснение на резултатите е предложена работна хипотеза, базираща се на влиянието на продуктите от радиолизата на водата върху архитектурата на тройните канали в протеиновата обвивка, отговорни за транспорта на желязото.

Ivanina Todorova, Anton Tonev, Lilia Vladimirova-Mihaleva, Valery Kochev. EFFECT OF IONIZING GAMMA RADIATION ON THE FERRITIN ACTIVITY

The consequences of exposure of ferritin with different doses of gamma radiation, used in therapy, are disclosed in the paper. Although, the ferritin is susceptible to UV and visible light, responding with a change in the redox state of its mineral core, the effect of high energy gamma photons turned out to be more subtle. The direct influence of radiation on the native conformation of the protein, as well as on the redox state of the immobilized iron was not observed by the absorption and

За контакти: Лилия Владимирова-Михалева, Катедра „Атомна физика“, Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. „Джеймс Баучър“ 5, София 1164, тел.: +359 2 8161317, E-mail: vladimirova@phys.uni-sofia.bg

the fluorescence spectroscopy. However, at increased doses there is a facilitated recovery of Fe^{3+} in the inorganic core, and release of Fe^{2+} from the interior of the protein in the presence of ascorbic acid as exogenous reducing agent. According to a working hypothesis, this is attributed to the impact of the products of radiolysis of water on the architecture of the threefold channels responsible for the transport of iron.

Keywords: ferritin, gamma radiation therapy, potentiometric redox titration, radiolysis of water
PACS numbers: 87.80.-y, 87.52.-g, 87.53.Tf, 87.14.Ee

1. ВЪВЕДЕНИЕ

1.1. РОЛЯ НА ЖЕЛЯЗОТО В ЖИВИТЕ ОРГАНИЗМИ

От над 100-те химични елемента, познати на науката днес, относително малко се срещат в човешкото тяло. Счита се, че само 24 елемента са най-важни за човешкия организъм (елементи като живак например се намират в тялото, но те не изпълняват съществена функция). Най-голям дял от елементите в човешкото тяло имат кислородът, въглеродът, водородът и азотът. Още през 1842 г. Либих разбира значимостта на химичните процеси, в които тези елементи участват, и предлага теория, според която при хранене човек приема три типа храни: карбонати, нитрогени и минерални соли, които са съществени за образуването на костите. Анализът на елементния състав на различни видове живи организми показва присъствие на метали в преобладаващата част от тях. Повечето метали са едва доловими, в остатъчни (следови) количества, но някои присъстват и в по-значителна степен. Пропорционалното съотношение на металите в различните животински видове и тъкани е доста сходно, но има съществени различия в количествено отношение [1]. Така наречените микроелементи – калций, натрий, калий и магнезий, са налични в големи количества, а остатъчните метали, известни също като хранителни микроелементи, присъстват в различни концентрации в зависимост от вида и тъканта. Прието е, че има осем остатъчни метала – желязо, цинк, мед, магнезий, селен, кобалт, молибден и хром, които трябва да присъстват в храната за осигуряване на нормалното човешко здраве. Всеки от тези метали съставлява по-малко от 0,01 % от човешкото тегло.

Металните йони са жизнено важни и участват в многобройни метаболитни процеси във всяка клетка. Те проявяват значителна селективност и специфичност в химичните реакции, като участват в състава на различни ензими и молекулни комплекси. Клетката е разработила елегантна и строго регулирана система, за да оползотвори тези метали на основата на окислително-редукционната им способност, за да защитават клетката и органелите. Редукционно неактивните йони, като Ca и Zn, участват в ензимните компле-

кси при ДНК метаболизма, докато редуционно активните йони, като Fe, Cu, Co и донякъде Mn, се използват в комплекси, които участват в окислителни реакции при преработка на вещества, съдържащи активен кислород.

В химичните си съединения желязото (Fe) проявява втора и трета валентност, а освен това при химични реакции то лесно може да променя степента си на окисление от +2 (т. нар. феро-желязо) в +3 (т. нар. фери-желязо) и обратно. Тази особеност се използва от редица електрон-транспортни протеини, които, комбинирани с подходящи лиганди, формират широк спектър от редокс-потенциали. В крайна сметка, желязото играе централна роля в редица биологични и клетъчни процеси, като дихателната електрон-транспортна верига, пренос на кислород и ДНК синтез.

Природата е създавала хомеостазни процеси за регулиране концентрацията на желязото на различни нива. Регулира се приемът на желязо в тялото и клетката, както и транспортът и синтезата на белтъци, които поддържат необходимите физиологични концентрации на клетъчно ниво.

Идентифицирани са редица заболявания и нарушения в организма, дължащи се на променена концентрация на металните йони. Например прекомерното приемане на желязо в организма се свързва с патологиите на наследствената хемохроматоза и болестта на Паркинсон. Клетъчното приемане, складиране и освобождаване са продиктувани от различни физиологични и метаболитни нужди на различните типове клетки. Не цялото количество желязо се използва непосредствено в метаболитните процеси. Когато нивото на несвързаното желязо стане високо, част от него се натрупва като резерв (секвестриране), за да се предотвратят токсичните ефекти, а при спадане на нивото му то се освобождава. Хепатоцитите служат за депо при натрупването на желязото, въпреки че и транспортният цикъл, включващ трансферин, играе важна роля при складирането. Секвестрираното желязо представлява около 20–30% от желязото в човешкото тяло, а по-голяма част от него е свързана изключително с белтъка, наречен феритин.

1.2. НАТИВНА КОНФОРМАЦИЯ И ДЕЙСТВИЕ НА ФЕРИТИНА

Третична и четвъртична структура. Канали в апоферитина

Феритинът е протеин, който натрупва желязото и го освобождава по контролиран начин. Той действа в тялото като „буфер“ срещу недостиг на желязо – ако в кръвта има твърде малко желязо, феритинът може да освободи повече. В по-малка степен действа срещу излишък на желязо – ако в кръвта има твърде много, той адсорбира излишъка.

Гени на феритина са открити във всички животински и растителни видове и микроби. При животните феритина се намира предимно в цитоплаз-

мата, но се среща и в кръвта. При растенията се намира в хлоропластите и други пластиди, но не и в цитоплазмата. Сходството на феритина при растенията и животните е много голямо и се изразява в запазване в голяма степен на първичната последователност в полипептидната верига, в третичната и в четвъртичната структура. При бактериите се наблюдава различна последователност на веригата, но не и вторичната, третичната и четвъртичната структура. Феритинът при бактериите е много по-малък от този при животните и затова се нарича мини-феритин. Този при животните е по-голям и се нарича макси-феритин.

Феритинът е представител на клас белтъци с много големи молекули, чиято тримерна структура им позволява да играят важна роля в биологичните системи. За да разберем как феритинът натрупва желязо, трябва да се визуализира тримерната структура на молекулата и да се покаже връзката между отделните структурни елементи и функцията на молекулата.

Феритинът е голям, кълбовиден (глобуларен), олигомерен протеин с външен диаметър около 12 nm и с тегло 480000 Da. Той има формата на сфера, в сърцевината на която има кухня с диаметър около 8 nm, и с обем 256 nm^3 . Стените на сферата са изградени от 24 (12 при мини-феритините) субединици, свързани помежду си с водородни и йонни връзки. Полипептидната верига на всяка субединица е четирикратно нагъната и представлява сноп от антипаралелни алфа-спирали. Така получените субединици приличат на парчета плат, от които е съшита симетрична пространствена структура с формата на футболна топка от 24 кръпки. Кълбото на феритина притежава осмостранна ротационна симетрия (по 4 оси – диагоналите, и по 3 оси – страните) (фиг. 1). Когато в молекулата на феритина отсъства желязо, молекулата се нарича апоферитин. Феритинът съдържа в центъра на сферата минерално ядро, в което се натрупват желязните атоми.

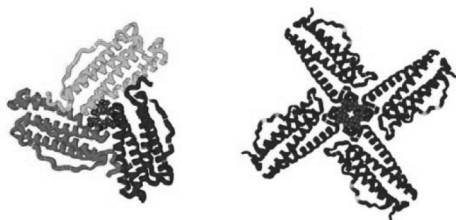


Фиг. 1. Разположение на 24-те субединици на феритина. Вляво е показано схематичното разположение, като Е означава страната към четворния канал, а N – към тройния. Вдясно е показан разрез на молекулата [2]

При допирането си субединиците оставят канали към кухината. Има два вида канали: тройни и четворни. Тройните се образуват при долепянето на три субединици, а четворните – там, където се срещат четири субединици (фиг. 2). Можем да си представим молекулата като куб, в средата на стените на който се намират четворните канали, а по върховете – тройните.

Така изградена, молекулата на феритина съдържа 6 четворни и 8 тройни канала, през които минават осите на симетрия. Каналите се използват за транспортиране на желязо навън или навътре към кухината на молекулата.

Шестте четворни канала, или пори, са хидрофобни, докато осемте тройни са изпълнени с полярни групи и следователно са хидрофилни. Желязото вероятно се транспортира през тройните канали [3], докато четворните се предполага, че пренасят малки молекули, като кислород и редуциращи агенти. Порите са широки само няколко ангстрьома, но динамични структурни трептения позволяват на малки молекули на редуктори да влизат достатъчно бързо, за да взаимодействат директно с желязото от ядрото.



Фиг. 2. Двумерно представяне тип „панделка“ на образуването на тройните и четворните канали [3]

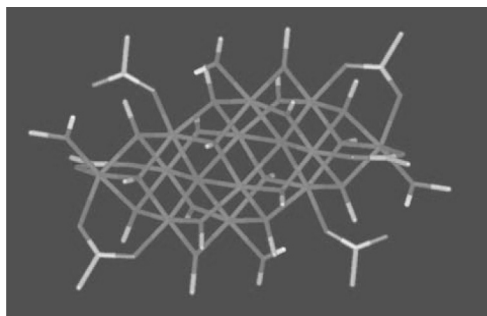
Чрез отваряне и затваряне на каналите се контролира достъпът на редуциращи агенти до ядрото и излизането на Fe(II) от молекулата [4].

Ядрото. За да освободи феритинът желязо, когато тялото има нужда от него, то трябва първо да се промени степента му на окисление от Fe^{3+} (трета) на Fe^{2+} (втора). След това желязото напуска сферичната структура на феритина през описаните канали. Този процес показва, че структурата на феритина е изключително важна за способността му контролирано да съхранява и освобождава желязо. За да се разбере как феритинът помага за поддържане на необходимото количество на желязо в организма, трябва да разгледаме по-подробно структурата на протеина.

J. M. Domínguez-Vera, et al. [5] представят модел на запълване на вътрешната част на феритина, според който ядрото е съставено от различни железни оксиди, но главно на минералите ферихидрит [3] – $[\text{FeO}(\text{OH})]_8[\text{FeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)]$,

и магнетит – Fe_3O_4 , които си променят съотношението при натрупване и освобождаване на желязо. Според този модел при освобождаване на желязо относителното съдържание на ферихидрит се намалява, а това на магнетит се увеличава. Така освобождаването на желязо става главно от ферихидрита, който се намира в обвивка от магнетит. Във вътрешността желязото се натрупва от стената на молекулата към центъра и се освобождава от центъра чрез разширяване на каналите, по които минават редуциращите агенти.

Ядрото може да съдържа до 4500 атома Fe^{3+} в трета степен на окисление, достигайки концентрация от 0,25 M, поради това, че ядрото е неразтворимо. Ядрото е свързано с вътрешната стена на обвивката с ковалентна връзка. Доскоро се смяташе, че всички микрокристали в ядрата са идентични. След изследване на редица ядра с помощта на различни техники, като рентгенова дифракция, мьосбауерова спектрография и електронна микроскопия, са установени различия в структурата на подреждане, магнитната ориентация и нивото на хидратация на молекулите.



Фиг. 3. Схематично „пръчковидно“ представяне на опростен модел на феритиновото минерално ядро [3].

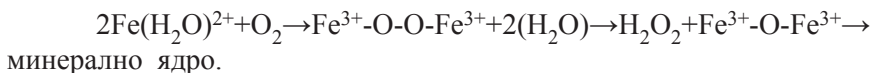
Опростен модел на съставното желязно ядро е показан на фиг. 3 изградено от съединение по формулата $[\text{Fe}_{12}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{18}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_{4,67}]$ [3].

Механизми за секвестриране и отделяне на желязото от феритина

За да се свърже в минералното ядро, желязото преминава от втора в трета степен на окисление. Това е и главната лимитираща стъпка, намаляваща скоростта, с която желязото се акумулира в ядрото.

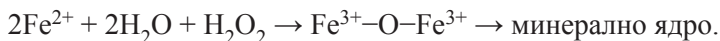
Главният път за транспорт на желязото навън и навътре е през осемте тройни хидрофилни канала в обвивката, които водят до фероксидазния активен център на разстояние 1–1,5 nm от входа [1]. Когато Fe^{2+} навлезе в ка-

нала много бързо, за милисекунди [6], се свързва със фероксидазния център и се образува междинният продукт двужелезен окис ($\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$) [6]:

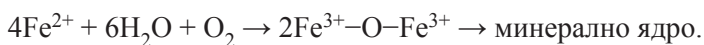


При тази реакция се консумира една кислородна молекула O_2 на два железни йона $\text{Fe}(\text{II})$ и се отделя водороден пероксид [7] във вътрешността на молекулата. Количеството отделен водороден пероксид зависи от отношението H/L на частите, съставляващи обвивката. Водородният пероксид е едновременно генетичен сигнал и опасен метаболитен продукт, който може да повреди клетката.

Полученият от предната реакция водороден пероксид се свързва с Fe^{2+} , като по този начин, от една страна, се неутрализира H_2O_2 , а от друга, се ускорява окислението на Fe^{2+} :



Когато желязното ядро нарасне достатъчно, Fe^{2+} участва и директно в каталитично окисление на повърхността на ядрото:



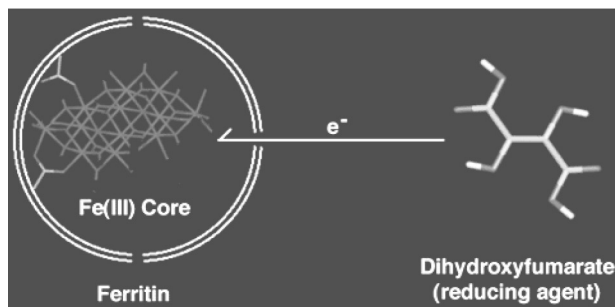
Тези три пътя за натрупване на желязото са много ефективни. Когато човешки H -феритин се смеси с желязо в отношение 1:48, 80% от окислението настъпва за 0,2 s, а 99% от реакцията протича за 10 s.

Ролята, която играе водородният пероксид за минерализацията на феритина, не е напълно изяснена, но може да се отнася до еволюцията на каталитично неактивния L -феритин при гръбначните и до специфичното за всяка клетка отношение H/L [7]. По-високото съдържание на H -феритин увеличава и концентрацията на H_2O_2 .

1.3. МЕХАНИЗЪМ ЗА ОСВОБОЖДАВАНЕ НА ЖЕЛЯЗОТО ОТ ФЕРИТИНА

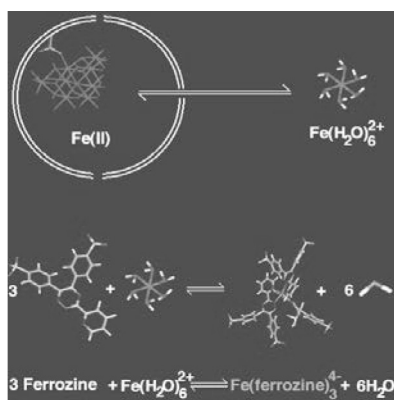
Първата стъпка при освобождаване на желязото е редуциране на степента на окисление в минералното ядро от трета до втора. Това става с помощта на редуктор, който преминава през тройните пори на феритина и достига ядрото или доставя електрон по друг механизъм до ядрото. Крайният резултат е преминаване на e^- (фиг. 4), който редуцира желязото и го превръща в разтворим йон Fe^{2+} . На фигурата ролята на редуктор играе дихидроксиформарата, но са известни и други хелатори и протеини, които изпълняват съ-

щата функция. За да може редуторът да достигне вътрешността, каналите на феритина трябва да са в отворено положение.



Фиг. 4. Преминане на електрон от външна среда до ядрото през канал в обвивката [3]

Втората стъпка е процесът, при който разтвореният железен йон Fe^{2+} се отделя от ядрото и чрез дифузия напуска вътрешността през тройните канали (фиг. 6) [3]. Процесът на освобождаване на желязо все още не е напълно изяснен. Извън молекулата на протеина хидратираният железен йон $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ реагира с три лиганда ферозин и се формира $\text{Fe}(\text{ferrozine})_3^4$ (фиг. 5).



Фиг. 5. Дифузия на редуцираното желязо през обвивката

Ролята на редутор за понижаване степента на окисление на желязото (стъпка едно), както бе отбелязано по-горе, могат да играят редица вещества. Освен чрез дихидроксифумарата редукция може да настъпи и с по-малки или по-големи молекули, като дитионит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), дифероксамин, аскорбинова киселина (витамин С), феропортин – протеинът, транспортиращ

желязото, и много други. Причина за отделяне на желязо от молекулата на феритина може да бъде и облъчване със светлина и йонизиращо лъчение [9].

1.4. ЛЪЧЕЛЕЧЕНИЕ. ТГТУ С ИЗТОЧНИК ^{60}Co

Лъчелечението е третиране на туморни образувания чрез използване на рентгенови лъчи, гама-лъчи, електрони, протони или йони. Лъчелечението се използва при рак на кожата от почти един век и това са първите видове рак, които са третирани и върху които е постигнат туморен контрол. Оттогава насам много нови методи и техники са били разработени в борбата с рака и те продължават да се развиват. Лъчелечението е често използвано заради възможността да се прилага за контрол на растежа на туморните клетки. Йонизиращите лъчения разрушават ДНК на туморните клетки, което води до клетъчна смърт – митотична катастрофа. Тя (митотичната катастрофа) е събитие, при което клетката се разрушава по време на митозата. Йонизиращите лъчения разкъсват хромозомите в клетката. Базите на ДНК са разрушени, което кара двойната ѝ спирала да се раздвои. След като ДНК се разкъса, при тях не може да протече репарация. ДНК на клетките е податлива на разрушаване само в определени фази на митотичното делене. Облъчването на пациента се фракционира, за да може да се обхванат тези определени фази на всички клетки на туморното образувание при митотичното им деление. Въпреки че ДНК на здравите клетки също бива поражавана, поради своевременното протичане на репарациите те не са необратимо увредени и успяват да репарират своята ДНК преди следващия цикъл на делене. Мярката за клетъчна смърт е липсата на кислород в тъканите (хипоксия) и отношението на броя на делящите се клетки към броя на неделящите се.

Има 5 основни метода за лечение: оперативна интервенция, хормонотерапия, химиотерапия, палиация и лъчелечение.

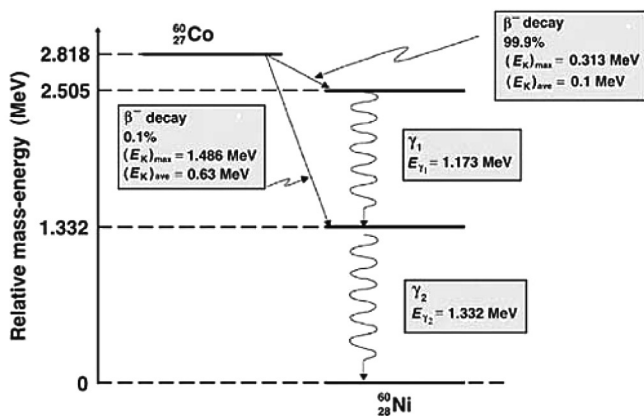
На 27 октомври 1951 г. за първи път е била клинично използвана ТГТУ с ^{60}Co в London Health Sciences Centre в Лондон, Онтарио, Канада. Типичният заряд на тези уредби представлява цилиндър с приблизителни размери $d = 2 \text{ cm}$ и $h = 5 \text{ cm}$, поставен в главата на терапевтичната уредба, насочен с основата си към пациентната маса [10]. Фактът, че източникът не е точков, усложнява геометрията на разпространение на лъчевия сноп и води след себе си редица проблеми, като например, т. нар. геометрична полусянка и трансмисионна полусянка. Тези полусенки се изразяват в промяна на дозата, респективно мощността на дозата, в краищата на лъчевото поле.

Радионуклидът ^{60}Co е бета- и гама-лъчител с $T_{1/2} = 5,27a$.

Схемата на разпад е $^{59}_{27}\text{Co} + n \rightarrow ^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow ^{60}_{28}\text{Ni} + e^{-} + \gamma$.

С вероятност $P_1 = 99,9\%$ ^{60}Co претърпява β -разпад (фиг. 6), като максималната енергия на бета-спектъра е $E_{\text{max}} = 0,313 \text{ MeV}$, а средната енергия

на бета-спектъра е $E_{avr} = 0,1$ MeV. От своя страна възбуденото ядро на ^{60}Ni преминава на по-ниско енергетично ниво, излъчвайки γ с $E_{\gamma} = 1,1732$ MeV. С вероятност $P_1 = 0,1\%$ ^{60}Co претърпява β -разпад, като максималната енергия на бета-спектъра е $E_{max} = 1,486$ MeV, а средната енергия на бета-спектъра е $E_{avr} = 0,63$ MeV. От своя страна възбуденото ядро на ^{60}Ni преминава на по-ниско енергетично ниво, излъчвайки γ с $E_{\gamma} = 1,3325$ MeV. Електроните лесно се екранират и не се използват в лъчелечението. Средната енергия е 1,25 MeV.



Фиг. 6. Схема на разпад на ^{60}Co [11]

С тези стойности се правят лъчезащитните и дозиметричните пресмятания. Дозният максимум се формира на 0,5 cm дълбочина. Уредби с таква източници са най-разпространени през втората половина на XX век и представляват основната апаратура за лъчелечение през този период. Те са най-подходящи за лечение на туморни образувания в областта на главата и шията, като тези случаи са около 25% от общия брой. Останалият процент случаи включва рак на хранопровода, рак на белият дроб, рак на шийката на матката, рак на простатната жлеза. Тези локализации са на дълбочина от около 10–15 cm.

При използването на ТГТУ за лъчелечение процентната дълбока доза в туморното огнище е малка и се изисква създаването и изпълнението на сложни дозиметрични планове за постигане на оптимално дозно покриване на КМО (клиничен мишенен обем), изработване на оловни блокове за формиране на лъчевия сноп и др. През годините тези уредби не претърпяват съществено развитие, за да отговорят на повишените изисквания на физиците и лекарите относно дозиметричното планиране и изпълнение на облъчването и дозите, получавани в СТО (същинския туморен обем) и в критичните органи.

Със създаването и развитието на кобалтовата машина и методите за дозиметрично планиране за първи път е станало възможно да се облъчват дълбоко разположени тумори, без това да води след себе си тежки увреждания за кожата. Източник на йонизиращото лъчение в ТГТУ е закрит радиоактивен източник с много висока активност – от порядъка на десетки хиляди Ci.

Радиоактивният източник е разположен в главата на ТГТУ. Нейната основна функция е лъчезащитна: ограничаване на еквивалентната доза в помещението до допустимите норми и осигуряване на двете положения на източника – работно и неработно. При работно положение източникът излъчва свободно в пространството, ограничен от блендираща система. При неработно положение източникът се премества така, че на пътя на лъчите да има оловна и уранова преграда, която намалява интензитета на лъчението с няколко порядъка. Масата на урана, използван в главата на ТГТУ, е около 560 kg. Колимиращата система има задача да променя геометричните размери на лъчевото поле. Тя е съставена от метални блокове, които се движат в една или няколко равнини и формират лъчеви полета с правоъгълна форма. Полусянка, в общ смисъл, е областта в периферията на лъчевия сноп, където мощността на дозата има много голям градиент. Геометричната полусянка при ТГТУ е областта от облъчваната среда, до която достигат първични фотони само от източника. По аналогия с оптиката това е областта от средата, от която се вижда част от източника. Прави се всичко възможно да се намали нейното влияние. Зареждането на ТГТУ с радиоактивен източник е периодичен процес. В последните години се практикува смяната на цялата глава на ТГТУ с нова, старата се отстранява и се „погребва”.

2. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

2.1. ХИМИКАЛИ, РЕАГЕНТИ И АПАРАТУРА

Материали. Животински феритин HoSF (Type I, Sigma) под формата на разтвор в 150 mM NaCl беше използван без никакво допълнително пречистване. Съдържанието на феритин в разтвора е $\sim 100 \text{ mg.ml}^{-1}$. Аскорбиновата киселина (AA) като разтвор от 100 mg/ml, производство на Фармахим (България), беше закупена от аптечната мрежа. Калиев хлорид, KCl (HANNA Instrument.), с концентрация 0,1 M играеше ролята на поддържащ електролит. Цериев дисулфат, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (CARLO ERBA, Италия), 0,1 M служеше като основен титрант. Глутатион (GSH, Merck) бе използван.

Апаратура. Потенциометричното титруване бе провеждано с експерименталната установка, коментирана по-подробно в [12]. В нея точков платинов (Pt) електрод (OH-09615, Radelkis, Унгария) служи като работен

(WE), а двуконтактен Ag/AgCl електрод (OP-0820P, Radelkis, Унгария) – като сравнителен (RE). Последователните порции от титранта бяха внасяни в реакционната среда с пипета – диспенсер (Plastomed, Полша). Разликата в потенциалите на двата електрода (работен, WE, и сравнителен, RE) беше измервана с потенциометър N5170 (ELWRO, Полша). Получените данни бяха обработвани с помощта на пакет от програми Origin 7.0.

2.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧНО РЕДОКС-ТИТРУВАНЕ

Титруването, изобщо, е аналитична процедура, при която се определя неизвестното количество на някакво вещество от разтвора – аналит, с помощта на реакцията му с друго вещество – титрант, чиято концентрация е известна. Това става, като към разтвора се добавят последователно аликвотни (еднакви по количество) порции от титранта, докато количеството му се изравни с това на аналита. Така, познавайки стехиометрията на реакцията, можем да определим количеството на интересувания ни аналит. В химията за аналитично титруване се използват главно четири типа реакции: киселинно-основни, в които реагират киселини и основи; окислително-редукционни (редокс), в които реагентите са окислител и редуктор; комплексометрични, свързани с образуването на комплекси с координационни връзки (най-често между метал и лиганди); и преципитатни, при които се образуват неразтворими утайки. Ясно е, че с тях не се изчерпват всички варианти на метода. Титруване може да се извършва например и с реакциите антиген-антитяло.

В хода на титруването, измервайки потенциометрично разликата E_{cell} между двата електрода, се получава зависимостта на E_{cell} от обема на титранта, известна като крива на титруване. В отсъствие на интерфериращи реакции тя има характерна сигмоидална форма с две „плати”, определящи се от стандартните потенциали на аналита и титранта. Когато тяхната реакция протича със стехиометрично съотношение 1:1, не е трудно да се види, че точката на еквивалентност се намира по средата между тези плати, $E_{\text{eq}} = \frac{1}{2}(E_a^0 + E_t^0)$, и тогава се говори за симетрична крива на титруване. При различна стехиометрия тя е отместена съответно към потенциала на аналита или титранта и кривата на титруване е несиметрична. Освен това, тъй като в този момент техните количества се изравняват, в повечето случаи точката на еквивалентност представлява инфлексна точка за кривата на титруване и оттам нататък потенциалът се определя от съотношението на двете редокс-форми на преобладаващия титрант. По този начин точката на еквивалентност може да бъде определена чрез първата производна на кривата на титруване, която има максимум в инфлексната точка. Също така е ясно, че грешката в определянето на тази точка не може да бъде по-голяма от

$V_t(\text{eq}) \pm \frac{1}{2} \Delta V$, понеже разстоянието между точките е ΔV (т.е. точността зависи от големината на аликвотните порции и от концентрацията на титранта $[T_O]_0$ в тях).

Потенциалът, изразен чрез уравнението на Нернст, може да се представи и като функция на обема на добавения титрант: $V_t = n \Delta V$. При условие че реакцията $A_R + T_O \rightarrow A_O + T_R$ протича напълно (т.е. има висока равновесна константа), количеството на титранта T_O ще бъде равно на количеството на окислената форма на анализа A_O и

$$[A_O] = nN_t/V(n) ; [A_R] = (N_A - nN_t)/V(n),$$

където $V(n) = V_0 + V_t$ е общият обем на разтвора. Тогава уравнението на Нернст (W. N. Nernst, 1889) приема вида

$$E = E_a^0 + 0,05916 \log \frac{nN_t}{N_A - nN_t} = E_a^0 + 0,05916 \log \frac{V_t}{A - V_t}, \quad (3)$$

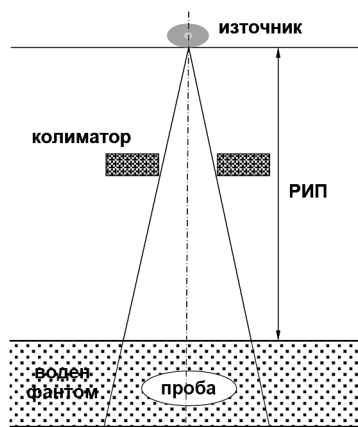
където $A = \Delta V N_A / N_t = V_0 [A_R]_0 / [T_O]_0 = \text{const}$ е постоянна величина за даденото титруване и съдържа неизвестната $[A_R]_0$. Ясно е, че ако кривата на титруване бъде апроксимирана с уравнението (3), константата A може да бъде определена. Това дава един друг начин (разбира се, по-неточен) за намиране на количеството на анализа.

3. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

3.1. ОБЛЪЧВАНЕ НА ФЕРИТИНА

Действието на всички детектори на ядрени и йонизиращи лъчения се основава на процесите на взаимодействие с веществото на различните видове лъчения: леки и тежки заредени частици, фотони, неутрони. За преминаващото лъчение веществото на средата представлява съвкупност от ядра и електрони, т.е. заредени обекти, които притежават маса [13]. Макар че различните видове лъчения взаимодействат специфично, общото е предаването на енергия от преминаващите частици към атомите на средата. С проникването си във веществото както енергията на частиците, така и интензитетът на снопа намаляват поради разсейване и поглъщане. При предвидените експерименти ще се използват γ -лъчите поради това, че еластичните разсейвания не водят до загуба на енергия, а само до промяна в посоката на движение на фотона. Следователно съществени са само фотоэффектът, комптоновото разсейване и възникването на двойка електрон-позитрон. Именно

чрез тях се обясняват особеностите на поглъщането на фотонните лъчения: много силно проникващи в сравнение със заредените частици и не намаляват енергията си при преминаване през веществото, а само интензитета си.



Фиг. 7. Постановка на експеримента

Експериментите се извършват съгласно схемата на фиг. 7. Използван източник е наличният ^{60}Co . В епруветка, тип „ендорф“, с вместимост 1,5 ml се поставя 50 μl феритин (съдържащ 18 μmol желязо) и се допълва с 0,1 М КСI до крайна концентрация на желязото от 12 mM. Поставя се във вана, като разстоянието от повърхността до центъра на ендорфката е съответно (А) 4,5; 3 и 2,5 cm. Облъчването се извършва чрез ТГТУ с източник ^{60}Co (фиг. 8). Изследвани са три проби с обща доза съответно: 0,1 Gy; 2 Gy и 12 Gy, и РИП = 75 cm. (РИП – разстояние източник–повърхност). Мощността на дозата в т. А е 1,608; 1,613 и 1,593 $\text{cGy}\cdot\text{s}^{-1}$. Времето на облъчване е съответно 79 s, 83 s и 839 s.



Фиг. 8. ТГТУ с източник ^{60}Co

3.2. ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗДЕЙСТВИЕТО НА ГАМА-ЛЪЧЕНИЕТО ВЪРХУ ФЕРИТИНА

За да бъде отделено от феритина, желязото трябва първо да бъде редуцирано, т.е. Fe(III) от минералната сърцевина трябва да бъде превърнато в Fe(II), което впоследствие напуска белтъчната обвивка. Такива експерименти са били многократно провеждани по-рано в най-различни варианти: използвайки редуктори с малки размери (като например, дихидроксифумарат [14] или дитионит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [15, 16]), способни да проникнат през порите във вътрешността на протеиновия „кафез“; с помощта на чувствително по-големи молекули (включително редокс-протеини), които прехвърлят електрони през „пътища“ в обвивката (апоферитина) [17, 18]; или директно редуцирайки феритиновите молекули върху метален електрод [19].

Както бе споменато във въведението, феритинът играе ключова роля на кръстопътя в метаболизма на желязото и кислорода, където се раждат и дезактивират множество токсични продукти. Очевидно от неговото адекватно функциониране ще зависи до голяма степен предпазването на клетките и тъканите от тяхното вредно действие. Тъй като в основата на поглъщането и изпускането на желязото от феритина стоят редокс-процеси, изключително важно е да се знае какви химически и физически фактори на средата им влияят.

Напоследък особено внимание се отделя на ефектите върху изявата на феритина, предизвикани от йонизиращите и нейонизиращите електромагнитни лъчения. Този интерес е разбираем, като се има предвид непрекъснатото увеличаващите се дози, на които човек е подложен по различни причини – във всекидневния живот, в работната среда, в рискови ситуации, по време на лечение и т.н. Действително, в литературата могат да бъдат намерени голям брой изследвания, посветени на желязо-зависимите процеси на перекисно окисление, иницирани от електромагнитни лъчения [19–22]. Въпреки че ролята на феритина в секвестирането на свободното желязо е неоспорима, все още не е напълно ясно дали той спомага за елиминирането на АФК или обратно. Това се дължи на факта, че в много случаи развитието на окислителен стрес е следствие от увеличеното съдържание на феритина, който започва да се държи като про-оксидант.

Ето защо в нашата работа се спираме конкретно само на директното въздействие на лъчението върху феритиновата молекула, а не на променената му по индиректен начин вътреклетъчна активност (вследствие например от регулация на синтеза на белтъка). Освен това е ясно, че данните, получени от редуцията на феритина по химичен път, не могат пряко да бъдат екстраполирани към резултатите от въздействието на някакъв тип лъчение [23].

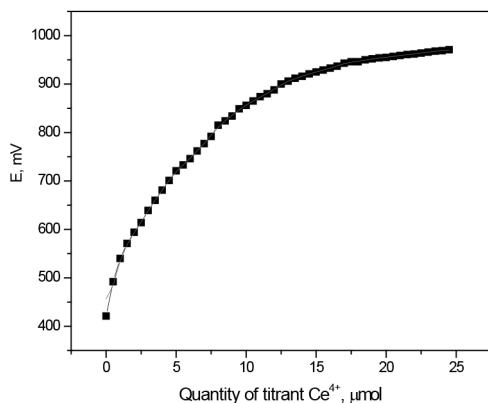
След тези встъпителни думи, мотивиращи проведените от нас изследва-

ния с гама-лъчение от ^{60}Co , по-надолу ще представим получените резултати. Веднага трябва да кажем, че не съвсем според очакванията за силно въздействие на едно електромагнитно лъчение с висока енергия ($h\nu$), полученият ефект се оказва не толкова очевиден, а по-скрит (subtle), изискващ малко по-сложна интерпретация.

Представените резултати са от серия опити за установяване влиянието на гама-лъчението върху редукцията и изпускането на желязото от ядрото на феритина. За сравнение са дадени и няколко контролни измервания, спомагащи за изграждането на работна хипотеза относно механизмите за въздействие на лъчението върху сложната белтъчна молекула.

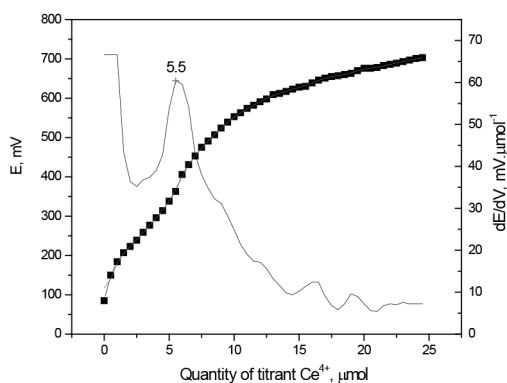
Всички потенциометрични измервания са направени с аликвотни количества от пробите облъчен или необлъчен материал. Те са с обем от 500 μl и съдържат от порядъка на 6 μmol феритин, който се внася в съда за титруване. Процедурата е една и съща за всички представени по-долу случаи, като титруването се извършва с еднакви порции (0,5 μmol) от титранта Ce^{4+} , добавяни през равни интервали от време (2 min).

Като първа стъпка бе проверена възможността лъчението да предизвиква директна мобилизация на желязото (т.е. възстановяване и изпускане), подобно на UV и видимата светлина. Една проба на облъчен с доза 2 Gy феритин бе титрувана без добавяне на екзогенен редуктор. Както се вижда от фиг. 9, получената крива не притежава инфлексия в широк диапазон до количества от титранта в размер на 25 μmol . Това недвусмислено означава, че няма пряка редукция на неорганичния състав във вътрешността на феритина и в пробата не се отделя Fe^{2+} .



Фиг. 9. Крива на титруване за облъчен с 2 Gy феритин без наличие на екзогенен редуктор в средата. Стъпката на титруване е 0,5 $\mu\text{mol Ce}^{4+} \cdot \text{min}^{-1}$

Този резултат, по наше мнение, е важен, тъй като подсказва, че сечението на взаимодействие на гама-лъчението с минералното ядро е ниско и не може да доведе до възстановяване на желязото до Fe^{2+} в една пряка редокс-реакция. Същевременно пробите с необлъчен феритин показват стандартно поведение и след инкубация от 60 минути в среда с аскорбинова киселина (АА) в качеството на редуктор се наблюдава повече или по-малко ясна инфлексия в кривата на титруване (фиг. 10). Това позволява да се оцени количеството на изпуснатото желязо, възстановено от екзогенния редуктор АА, като се намери максимумът на производната (вж. Материали и методи). Количеството АА, което се използва за екзогенен редуктор, е избрано да бъде около $13 \mu\text{mol}$, със сигурност превишаващо очакваното количество Fe^{2+} в пробата.



Фиг. 10. Крива на титруване за необлъчен феритин след инкубация в присъствието на 2 mg АА за 60 min . Условията на титруване са същите като на фиг. 11. Лявата скала се отнася за измерения редокс-потенциал, а дясната за големината на получената производна

Следващите експерименти имат за цел да установят каква е зависимостта на количеството редуцирано и отделено желязо от големината на получената доза.

Кривата на титруване, отнасяща се за феритин, облъчен с най-ниската използвана доза от $0,1 \text{ Gy}$, също има сигмоидален характер, което отчетливо демонстрира отделянето на Fe^{2+} в малко по-голямо количество от случая за необлъчените проби. За съжаление при следващата по големина работна доза от 2 Gy резултатите от титруването не бяха задоволителни и се оказаха неподходящи за извличане на адекватна информация.

При най-високите дози (от 12 Gy), с които сме работили, поведението на феритина следва досегашната тенденция. С други думи, видът на кривата се запазва сигмоидален, дори е още повече подчертан и отделеното количество

Fe^{2+} може лесно да се определи. Макар то да нараства слабо с увеличаване на дозата, все пак засега не сме сигурни, че това не е артефакт. В случая, за целите на нашата работна хипотеза обаче това не е толкова важно.

Резюмирайки последната серия данни, може с увереност да се каже, че с увеличаване на дозата възстановяването на минералното ядро и изпускането на Fe^{2+} от вътрешността на феритиновата молекула се засилва. В подкрепа на това твърдение е все по-ясно изразеният сигмоидален вид на кривата на титруване и очевидното нарастване на нейния наклон в точката на еквивалентност. Като мярка за това нарастване може да служи големината на производната. Наистина, тя е най-малка за необлъчените проби и най-голяма за максималната доза от 12 Gy. Нещо повече, едно измерване на проба, облъчена с 12 Gy и впоследствие обработена термично, показва още по-висока стойност на производната. Данните от тези няколко измервания са дадени в табл. 5.

Таблица 5. Големина на производната за различните дози на облъчване

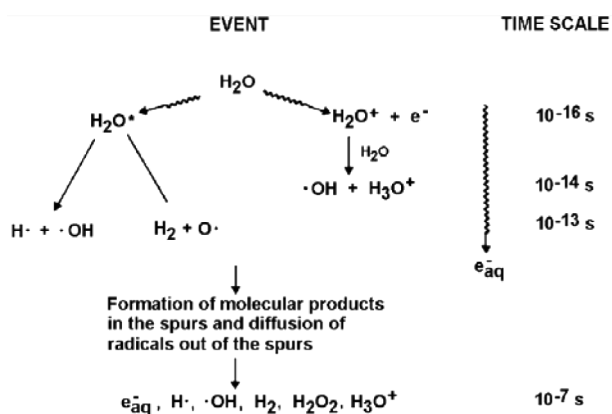
Вид на пробата	$dE/dV, \text{V.mmol}^{-1}$
0 Gy	60,4
0,1 Gy	60,3
12 Gy	92,4
12 Gy + 90°C	105,4

Без да се впускаме в по-задълбочена дискусия, която изисква да се ангажират сериозни аргументи от сложната електрохимична теория на потенциометричното титруване [25, 26], само ще споменем, че нарасналата производна на кривата на титруване в действителност говори за преодоляването на някакви дифузионни пречки за среща между реагентите. Същите съображения очевидно са в сила и за екзогенния редуктор, предизвикващ възстановяването на неорганично свързаното желязо. Това дава основание да направим заключението, че с увеличаване на дозата се получава улеснен достъп на молекулите на аскорбата до минералното ядро във вътрешността на феритина.

Естествено, основният въпрос е на какво се дължи повишеното пропускане на йони през феритиновата обвивка. Без съмнение, получените от нас резултати не са достатъчни за изграждането на пълна и ясна представа за механизмите на въздействие на гама-лъчението върху молекулата на феритина, която има достатъчно сложна четвъртична структура. Необходими са и множество други паралелни изследвания с експериментална техника от типа на инфрачервена спектроскопия (англ. Fourier Transform Infra Red, FTIR),

раманово разсейване, рентгеноструктурен анализ и т. н., които да осигурят една комплементарна информация за промените във феритина. Ясно е, че неговите конформационни метаморфози под действие на радиацията не са съвсем очебийни. Така например, в измерените от нас абсорбционни и флуоресцентни спектри на облъчения феритин (които не са показани, за да не се претоварва изложението) не се забелязват видими промени, което означава, че в нативната конформация на белтъка не настъпват съществени изменения вследствие на третирането му с тези дози.

Че все пак са налице някакви, макар и малки, отмествания в четвъртичната структура на феритина, е несъмнено. С оскъдните данни, с които разполагаме обаче, ни е позволено само да коментираме, да спекулираме относно причините за появата им. Като най-правдоподобна, по наше мнение, звучи версията за промяна в йоногенната картина на каналите в апоферитиновата обвивка (фиг. 4, 5). Известно е, че тези канали са покрити с лесно дисоцииращи се групи [27], които силно се влияят от състоянието на водното си обкръжение (хидратацията). Вероятно то не е трудно да бъде променено от наличието на заредени частици и радикали от типа на АФК, генерирани от гама-лъчението в процеса на радиолизата на водата. Такава интерпретация на наблюдаваните ефекти от радиацията означава, че в нашата работна хипотеза отдаваме превес на индиректното въздействие на лъчението.



Фиг. 11. Продукти от радиолизата на водата при гама-облъчване и техните времена на живот [28]

Поради големите технологични интереси (охлаждане на реакторите) и изключителната роля, която играе в биосистемите, радиобиологията и медицината [20], водата е отдавна обект на интензивни изследвания и нейните радиохимични трансформации са добре проучени [29]. Продуктите от

разлагането на водата са многобройни и се получават в няколко последователни етапа с характерни времеконстанти (фиг. 11). Най-общо казано, се разглеждат три стадия: физичен ($<10^{-14}$ s), физико-химичен (10^{-14} – 10^{-12} s) и нехомогенен химичен (10^{-12} – 10^{-7} s) [27]. В последна сметка, като резултат от реакциите в тях остават следните крайни продукти със съответните добиви (в единици 1/100 eV) в скоби – e-aq(2,63), H(0,55), •OH(2,7), HO₂(0,008), H₂O₂(0,7) and H₃O⁺(2,7) [30]. За да изясним тяхното действие, направихме опит да измерим концентрацията на водородния пероксид в облъчени проби от дестилирана вода. Използвани бяха две методики – колориметричен анализ и хемилуминесцентна техника. За съжаление обаче поради ниския добив (0,7/100 eV), дори и за най-силно облъчените, с 12 Gy, проби не бе възможно да се установи количеството на пероксида.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвано е въздействието на гама-лъчение от ⁶⁰Co върху някои порцеси, свързани с хомеостазата на желязото, и по-специално, евентуални изменения в конформацията на феритиновата молекула, отговорна за регулацията на физиологичното ниво на желязото. Получените резултати говорят за един не толкова очевиден ефект, изискващ по-сложна интерпретация. Въз основа на тях е предложена работна хипотеза за механизмите, по които лъчението предизвиква засилена мобилизация на желязото от минералното ядро на феритина.

От направените електрохимични експерименти може да се направят следните изводи:

1. Директна промяна в редокс-състоянието на неорганично свързаното желязо от ядрото на феритина под действие на гама-лъчението не се наблюдава.
2. С увеличаване на дозата е налице улеснен достъп на екзогенния редуктор (аскорбинова киселина, AA) до вътрешността на молекулата, дължащ се вероятно на фини изменения в четвъртичната структура (най-вече геометрията на входните канали). Това води до засилено изпускане на Fe²⁺ в изследвания разтвор.
3. Като индикация за повишената дифузия през феритиновата обвивка може да служи големината на производната на кривата на титруване.
4. Съгласно предложената работна хипотеза, наблюдаваните ефекти са резултат от индиректното въздействие на лъчението посредством генерираните продукти на радиолиза на водата.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nadadur, S. S., K. Srirama, An. Mudipalli. *Indian J. Med. Res.*, 2008, **128**, 533.
- [2] http://mol-biol4masters.masters.grkraj.org/html/Protein_Synthesis9-Regulation_of_Protein_Synthesis_at_mRNA_Level.
- [3] <http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Ferritin/Ferritin.html>
- [4] Hasan, M. R., T. Tosha, E. C. Theil. *J. Biol. Chem.*, 2008, **283**, 31394.
- [5] Domínguez-Vera, J.M. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8062.
- [6] Theil, E.C. *Journal of Nutrition*, 2003, **133**, 1549 S.
- [7] Cozzi, A., B. Corsi, S. Levi, P. Santambrogio, G. Biasiotto, P. Arosio. *Blood*, 2004, **103**, 2377.
- [8] Hintze K. J., E. C. Theil. *Cell Mol. Life Sci.*, 2006, **63**, 591.
- [9] Wolszczak M., J. Gajda. *Res. Chem. Interm.*, 2010, **36**, 549.
- [10] Тонев, А. магистърска дипломна работа, СУ, 2013.
- [11] http://www.nar.edu/openbook.php?record_id=11976&page=198
- [12] Владимирова Л., В. Кочев, *Annuaire de L'Universite de Sofia "St. Kl. Ohridski"*, Faculte de Physique, 2009, **102**, 33.
- [13] <http://www.wikipedia.org>
- [14] Frey R., M. Donlin, J. Bashkin, "Ferritin Molecular – Graphucs Tutorial", Washington University: St. Louis, Mo, 1995. URL: LabTutorials/Ferritin/Ferritintutorial.html.
- [15] Richards, T. D., K. P. Pitts, G. D. Watt. *J. Inorg. Biochem.*, 1996, **61**, 1.
- [16] Zhang Bo. PhD Thesis, Brigham Young University, 2006.
- [17] Sirivech S., E. Frieden, S. Osaki. *Biochem. J.*, 1974, **143**, 311.
- [18] Watt G.D., D.Jacobs, R.B. Frankel. *Proc.Natl.Acad.Sci.*, 1988, **85**, 20, 7457.
- [19] Huang H.Q., Q.M.Lin, T.L.Wang. *Biophys.Chem.*, 2002, **97**, 17.
- [20] Morliere, P., S. Salmon, M. Aubailly, A. Risler, R. Santus. *Biochim. Biophys. Acta*, 1997,**1334**, 283.
- [21] Sies, H., D. Jones. Oxidative stress In: Encyclopedia of Stress (Fink G, ed), Elsevier, San Diego, 2007.
- [22] Schroeder, P., J. Lademann, M.E. Darvin, H. Stege, C. Marks, S. Bruhnke, J. Krutmann. *J. Inv. Derm.*, 2008, **128**, 2491.
- [23] Goralska, M., J. Ferrell, J. Harned, M. Lall, S. Nagar, L.N. Fleisher, M.C. McGahan. *Exp. Eye Res.*, 2009, **88**, 204.
- [24] Giordani, A., J. Haigle, P. Leflon, A. Risler, S. Salmon, M. Aubailly, J.-C. Maziere, R. Santus, P. Morliere. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 2000, **54**, 43.
- [25] Bard, A.J., L.R.Faulkner Electrochemical methods: Fundamentals and applications, 717 pp., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [26] Bott, A.W. *Current Separations*, 2000, **18**, 4, 129.
- [27] Čuba, V., V. Múčka, M. Pospíšil. In: *Advances in Nuclear Fuel, InTech*, 2012, 27.
- [28] Stepanov, S. V., V. M. Byakov. *High Energ. Chem*, 2005, **39**, 131.
- [29] Allen, A. O. Princeton, 1961.
- [30] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W.P. & Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref.*, 1988, **17**, 513.

Дата на постъпване: 14.01.2014 г.

Рецензент: доц. д-р Геновева Златева, Медицински факултет, СУ

ЕЛЕКТРООПТИКА НА КОЛОИД / ПОЛИМЕРНИ СИСТЕМИ ЗА КОНТРОЛИРАН ПРЕНОС НА ЛЕКАРСТВА

КАРИНА МИТАРОВА^{1,2}, ВИКТОРИЯ МИЛКОВА²

¹ Катедра „Атомна физика“, Група „Биофизика и Медицинска физика“,
Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“

² Институт по физикохимия, БАН, София

*Карина Митарова, Виктория Милкова. ЕЛЕКТРООПТИКА НА КОЛОИД/
ПОЛИМЕРНИ СИСТЕМИ ЗА КОНТРОЛИРАН ПРЕНОС НА ЛЕКАРСТВА*

Представеното изследване има за цел да демонстрира приложението на физични методи (светоразсейване в електрично поле и микроелектрофореза) за изследване на електричните свойства и стабилността на нанокapsули от неразтворимото във вода лекарство индометацин. Чрез последователна електростатична адсорбция на противоположно заредени полизахариди (пектин и хитозан) е формиран стабилен бислоен филм върху наночастиците. Регистрирана е свърхкомпенсация на заряда на повърхността след формирането на всеки адсорбиран слой и рестабелизиране на суспензията. От промяната на ротационния дифузионен коефициент на частиците след всяка адсорбционна стъпка е направена приблизителна оценка за дебелината на филма.

Karina Mitarova, Viktoria Milkova. ELECTRO-OPTICS OF COLLOID / POLYMER SYSTEMS FOR CONTROLLED DRUG RELEASE

The goal of the present study is to demonstrate the application of physical methods (Electric light scattering and Microelectrophoresis) for investigation of the electrical properties and stability of nanocapsules from water insoluble drug Indomethacin. Bilayer film from oppositely charged polysaccharides (pectin and chitosan) is formed through layer-by-layer electrostatic adsorption onto the nanoparticles. The overcompensation of the surface charge and re-stabilization of the suspension is registered after formation of each layer. The estimation of the thickness of the bi-layer film is performed from the change of the rotary diffusion coefficient of the particles before and after each adsorption step.

Keywords: Nanoparticles; Controlled drug release; Electro-optics.

PACS numbers: 87.15.-v; 87.15.Tt

За контакти: Карина Митарова, Катедра „Атомна физика“, Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. „Джеймс Баучър“ 5, София 1164, тел.: +359 2 8161317; E-mail: karina.mitarova@abv.bg; Виктория Милкова, ИФ – БАН, ул. “Акад. Г. Бончев“, бл. 11, София 1113, тел. +359 2 9793922; E-mail: vmilkova@ipc.bas.bg

1. ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години е постигнат значителен напредък в получаването и използването на наночастици и композитни материали с наноразмери в медицината. Като наночастици е прието да се означават частици или обекти, които имат размер под 100 nm по поне една от осите им. Големият интерес към тези системи както фундаментален, така и с оглед на големите възможности за тяхното приложение, се дължи на факта, че лекарствата под формата на частици с наноразмери се използват все по-активно за лечение на редица заболявания. Наночастиците са обещаващи системи за лекарствено доставяне поради способността им за контролирано освобождаване и биологичната им съвместимост с тъкани и клетки.

За да бъде лекарството ефикасно, то трябва да отговаря на редица условия и някои от тях са: лекарствените частици да имат малък размер, което позволява да достигнат до желано място в организма, както и да се задържат в продължителна циркулация; да е с висока стабилност; да е изградено от биосъвместими и биоразградими компоненти; да има достатъчно високо съдържание на активната съставка в капсулата или композита; да има способността да действа на конкретно място – мишена, в организма (да разпознава или да бъде програмирано).

Лекарствата, които са разтворими във вода, могат лесно да бъдат усвоени от организма. Голяма част от медикаментите, особено тези за борба с рака, са хидрофобни вещества. Те не се разтварят във вода и това затруднява тяхното усвояване. От друга страна, стабилността на тези системи е изключително важна и затова дори и най-малката възможност за агрегация трябва да бъде изключена, тъй като това може да доведе до запушване на кръвоносни съдове (ако приложението е венозно) или до други увреждания. Един от начините за прилагане на неразтворимите във вода лекарства е те да бъдат капсулирани и така да се направят по-хидрофилни, а също така по този начин може да се контролира и тяхната стабилност. Това, което прави наночастиците толкова интересни, е фактът, че те са мост между обемните материали и атомните или молекулните структури. Малките размери на наночастиците, на които съответства голяма повърхност, обуславят различни свойства от тези на обемните структури. Това се отразява на тяхната химична и биологична активност. Намалването на размера и промяната на свойствата влияе също и върху тяхното физично поведение. С нарастване на употребата на наночастиците нараства и необходимостта от по-подробно изследване на тяхната токсичност и на начина, по който те проникват в нашето тяло.

На този етап подобни проучвания се извършват чрез различни моделни изследвания (компютърни симулации, взаимодействие на наночастици с

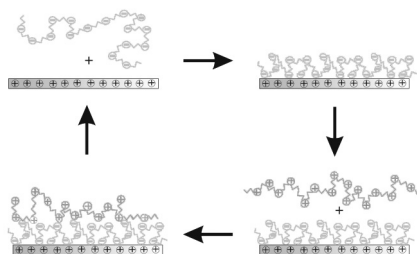
фосфолипидни везикули като модел на биологични мембрани), както и реални експерименти с животни. Установено е, че двата основни фактора, които определят токсичността на наноматериалите, са размерът и формата им.

Целта на настоящото моделно изследване е да се демонстрира приложението на физични методи (светоразсейване в електрично поле и микроелектрофореза) за изучаване на електричните свойства, дебелината и стабилността на нанокapsули от неразтворимо във вода лекарство. В това изследване е използван индометацин, тъй като разтворимостта му нараства с увеличаване на рН на средата и поради това е подходящ за капсулиране и изследване на неговото бавно освобождаване през полимерна обвивка. Полизахаридите, от които тя е формирана, са натурални продукти, които са биосъвместими, биоразградими и нетоксични. Получаването на нано-колоиди от това лекарство, както и включването му в полимерна капсула вече е изследвано от Радева и сътр. [1]. Авторите са показали формиране на стабилен многослоен филм от противоположно заредени полимери върху частиците и как с промяна на рН на средата може да се постигне бавно освобождаване на лекарството. Стабилизирането на суспензията след формирането на полимерен слой е контролирано фино чрез концентрацията на добавения полимер.

2. ФОРМИРАНЕ НА МНОГОСЛОЙНИ ФИЛМИ ОТ ПОЛИЕЛЕКТРОЛИТИ

Методът за получаване на многослойни филми чрез последователна физична адсорбция на два противоположно заредени полиелектролита върху заредена плоска повърхност (Layer-by layer assembly of polyelectrolytes (LbL)) е предложен от Decher през 1991 г. [2]. Той се оказва ефективен за формирането на стабилни тънки полимерни филми с желани свойства и състав.

Главната движеща сила за получаването на многослойният филм е електростатичното привличане между мономерите на два противоположно заредени полиелектролита, както и привличането им към противоположно заредена повърхност. Свръхкомпенсацията на заряда (презаредянето) на повърхността след всяка адсорбционна стъпка осигурява възможността за образуване на следващ слой от противоположно зареден полиелектролит. Крайният резултат от послойната процедура е многослойна полиелектролитна структура, стабилизирана от силни електростатични взаимодействия.



Фиг. 1. Схема на послойната техника за формиране на полиелектролитните многослойни филми върху плоска повърхност [3]

Получаването на филмите е показано схематично на фиг. 1. Първият слой от полимер се формира чрез потапяне на плоска повърхност в разтвор с достатъчно висока концентрация на полиелектролит, така че да се осигури равномерна наситена адсорбция и презареждане на повърхността. Това позволява адсорбирането на втори слой от полиелектролит с противоположен знак на заряда от разтвор също с достатъчно висока концентрация, така че да се постигне свръхкомпенсация на заряда на вече формирания комплекс. Следва отново адсорбция на първия полимер и т.н. Чрез използването на тази процедура могат да се получат практически неограничен брой слоеве. След всяка адсорбционна стъпка излишният полимер, който е останал неадсорбиран в разтвора или по-слабо свързан с повърхността, се отстранява чрез потапяне на повърхността във вода или разтвор на електролит с подходяща концентрация.

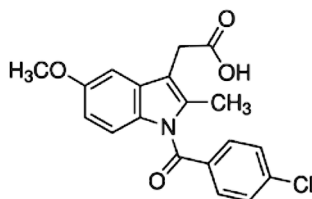
По-късно послойната техника е приложена за формиране на многослойни филми от противоположно заредени полиелектролити и върху сферични колоидни частици. След разтваряне на частиците при подходящи условия могат да се получат тънки полимерни обвивки, подходящи за микрокапсули, в които да се включат ензими, лекарства и др. [4].

Тъй като електростатичните взаимодействия са основната причина за получаването на многослойните филми в предложената техника, тя се оказва подходяща за формиране на филми с включени различни заредени компоненти – неорганични частици, багрила, ензими, клетки, вируси и много други. Предимство на техниката е, че тя успешно се прилага за получаване на равномерно покрити повърхности с различна форма, размер и свойства. Получаването на хибридни композитни структури с наноразмери е от особен интерес за приложение в медицината и биотехнологиите.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

3.1. ИЗПОЛЗВАНИ МАТЕРИАЛИ

Наночастици. В проведеното изследване е използван индометацин (1-(4-Chlorobenzoyl)-5-methoxy-2-methyl-3-indoleacetic acid), продукт на Sigma-Aldrich. Лекарството принадлежи към групата на нестероидните противовъзпалителни средства и се използва за лечение на остри и хронични болки при възпалителни заболявания на ставите (ревматоиден артрит, тендовагинит, коксартроза, ишиас, плексит, радикулит), както и при травматологични заболявания (контузии, луксации).



Индометацин

Индометацинът е слабо разтворим във вода при рН~4, но разтворимостта му бързо нараства с повишаване на рН на средата. Това негово свойство го прави много подходящ за включаване в капсули, което позволява да се постигне фин контрол при освобождаването му в организма.

Полиелектролити. Отрицателно зареден пектин (Herbstpeinth & Fox KG, Германия) и положително зареден хитозан (Sigma Aldrich) са използвани за формирането на полимерната капсула. Изходните разтвори на полимерите с концентрация 1 g.dm^{-3} са приготвени с тройно дестилирана вода или 0,4% разтвор на оцетна киселина, съответно за пектин и хитозан. След това полимерните разтвори са филтрувани през $0,45 \mu\text{m}$ филтър (Sartorius AG). Концентрацията на използваните полимери е $10^{-2} \text{ g.dm}^{-3}$, а рН~4 е поддържано с оцетна киселина.

3.2. МЕТОДИ

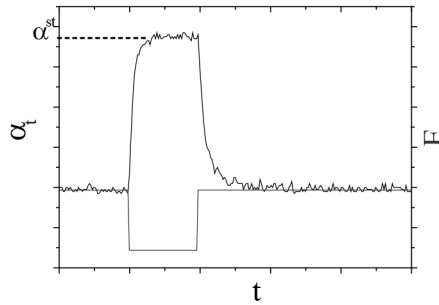
Светоразсейване в електрично поле. При прилагане на електричното поле върху суспензия от колоидни частици те се ориентират в резултат на взаимодействието на техните електрични моменти (индуциран и постоянен) с полето. В резултат на ориентацията на частиците се променя интензите-

тът на разсеяната от суспензията светлина. Електро-оптичният ефект, α , при светоразсейване в електрично поле се дефинира като [5]

$$\alpha = \frac{I_E - I_0}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0}, \quad (1)$$

където I_E и I_0 са интензитетите на разсеяната светлина, съответно в присъствие на поле и без поле.

На фиг. 2 е показан типичен електро-оптичен отговор на системата. При прилагане на електрично поле върху суспензията от колоидни частици електро-оптичният ефект нараства постепенно поради повишаване на степента на ориентация на частиците. При прилагане на полето достатъчно дълго време електро-оптичният ефект достига стационарна стойност α^{st} . След изключване на полето електро-оптичният ефект намалява, тъй като ориентацията на частиците в суспензията намалява.



Фиг. 2. Електро-оптичен импулс

От времето на отпускане на ефекта, което е свързано с брауновата дифузия на частиците и връщането на системата в началното състояние, може да се получи информация за ротационния дифузионен коефициент ($D_r = 1/6\tau$) и съответно за размера на частиците [6]:

$$\alpha_t = \alpha^{st} \exp(-6D_r t). \quad (2)$$

При ниски енергии на ориентация на частиците в суспензията ($U \ll kT$), където има линейна зависимост на ефекта от квадрата на интензитета на приложеното поле, е в сила зависимостта [7]

$$\alpha = \frac{A(Ka, Kb)}{I_0(Ka, Kb)} \left[\frac{\mu_p^2}{kT} + (\gamma_a - \gamma_b) \right] \frac{E^2}{4kT}, \quad (3)$$

където $A(Ka, Kb)$ и $I_0(Ka, Kb)$ са оптични функции, зависещи от размерите и формата на частиците; $K = (2\pi/\lambda)\sin\theta/2$, а λ е дължината на вълната на падащата светлина, θ – ъгълът на наблюдение; μ_p – постоянният диполен момент, γ_a и γ_b са електричните поляризуемости по дългата и късата ос на частицата. От наклона на зависимостта може да се получи информация за стойността и посоката на електричната поляризуемост на частиците с и без адсорбиран полиелектролит.

Електричното светоразсейване е чувствителен метод, който дава възможност да се изследват електричните и геометричните свойства на частици. Методът е приложим за частици с размери под и около 1 μm , ако те имат коефициент на пречупване на светлината, различен от този на водата. Важно изискване при електро-оптичните експерименти е да има ниска концентрация на частици в разтвора, за да се предотврати многократно разсейване на светлината.

В електро-оптичните измервания е използвана стъклена клетка, снабдена с два хоризонтално разположени платинови електрода. Всеки от електродите има площ 1 cm^2 , а разстоянието между тях е 0,26 cm . Обемът на клетката е около 10 cm^3 , от които само около 2% се намират между електродите.

Микроелектрофореза. Презареждането на повърхността след формирането на всеки слой от полиелектролит е измерено с апарат за микроелектрофореза Rank Brothers II с плоска кварцова клетка при 25°C.

3.3. ПРОЦЕДУРА ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА НАНОЧАСТИЦИ ОТ ИНДОМЕТАЦИН

Водната суспензия на индометацин съдържа игловидни кристали с размери над един микрон. Ето защо в първия етап от проведеното изследване се прилага подходяща процедура за получаване на стабилна суспензия от частици с по-малки размери [1].

Отделено количество индометацин се стрива механично в хаванче и след това се диспергира в дестилирана вода. Суспензията се обработва с ултразвук (Sonopuls Ultrasonic Homogenizer HD 2200) за 30 минути при непрекъснато охлаждане (ледена баня), за да се избегне загряване и предизвикване на нежелана допълнителна агрегация. Полученият разтвор се центрофугира при 4500 rpm за 30 минути, за да се отделят по-големите частици. Концентрацията на частици в работната суспензия е 0,1 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ и $\text{pH}\sim 4$, което е постигнато чрез добавяне на оцетна киселина.

Според снимките, направени със сканиращ електронен микроскоп, формата на получените частици може да бъде разглеждана като диск (дълга и къса ос, съответно $a = 200 \pm 70 \text{ nm}$, $b = 140 \pm 50 \text{ nm}$, осево съотношение около 1,4) [1]. Получените данни от електро-оптичните измервания показват диаметър на диска около $300 \pm 3 \text{ nm}$.

3.4. ПРОЦЕДУРА ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА СТАБИЛНИ НАНОКАПСУЛИ (ЯДРО-ОБВИВКА) ОТ ПОЛИЗАХАРИДИ И ИНДОМЕТАЦИН

Първият слой е формиран чрез добавянето на суспензия на наночастици от индометацин към разтвор на хитозан с концентрация $2 \cdot 10^{-2} \text{ g.dm}^{-3}$ при разбъркване с електромагнитна бъркалка. Разбъркването продължава 20 минути, тъй като това време е достатъчно за постигане на наситена адсорбция [8]. Излишъкът от полимер, неадсорбиран или по-слабо свързан с повърхността, се отстранява чрез центрофугиране на суспензията при 13 500 оборота в минута в продължение на 15 минути. Супернатантата се отстранява и утаените частици на дъното на епруветките се редиспергират чрез обработка с ултразвук (Ultrasonic disintegrator, type UD-11, automatic-Techran, Poland) за около 20 s в разтвор на оцетна киселина (pH~4), тъй като е важно условията на адсорбция да се поддържат постоянни от началото до края на формирането на филма. Тази процедура се повтаря, като се добавят покритията с хитозан частици към разтвор на пектин с концентрация $10^{-2} \text{ g.dm}^{-3}$.

Концентрациите на полизахаридите, които са използвани в проведеното кратко изследване, са определени предварително [9]. Те са достатъчно високи, така че да се постигне свръхкомпенсиране на заряда на повърхността и стабилизиране на суспензиите, но и същевременно достатъчно ниски, така че излишното количество от полимер, който остава неадсорбиран в разтвора, да бъде малко.

4. РЕЗУЛТАТИ

4.1. ДЕБЕЛИНА НА АДСОРБИРАНИТЕ СЛОЕВЕ

С помощта на електро-оптичния метод беше определена хидродинамичната дебелина на всеки от адсорбираните слоеве. За целта от релаксационното време на дезориентация на частиците след изключване на приложеното поле τ беше изчислен техният ротационен дифузионен коефициент D_r ($D_r = 1/6\tau$).

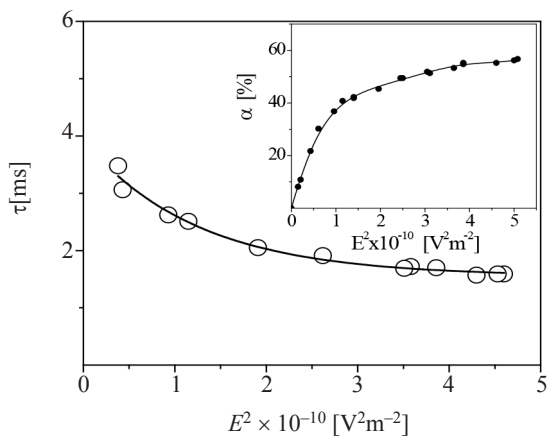
Според електронномикроскопските снимки частиците от индометацин могат да се разглеждат като диск. От уравнението на Perrin [10] за ротационния дифузионен коефициент на диск с безкрайна малка дебелина беше направена приблизителна оценка за размерите на наночастиците преди и след адсорбирането на всеки слой от полизахарид:

$$B^3 = \frac{9kT}{2\eta} \tau, \quad (4)$$

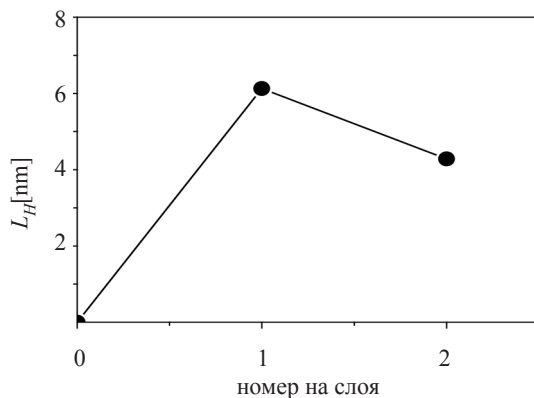
където B е диаметърът на диска, η – вискозитетът на дисперсната среда (за водата 10^{-2} Р). От промяната на ротационния дифузионен коефициент преди и след адсорбцията на всеки слой е определен диаметърът на диска, а от там и дебелината на адсорбирания слой L_H .

Един от основните проблеми при формирането на филмите е възможността да се получат агрегати от частици, което да внесе неточност при определянето на дебелините. Ето защо ние изследвахме зависимостта на електро-оптичния ефект α и релаксационното време на дезориентация на частиците след изключване на електричното поле като функция от квадрата на силата на приложеното поле (фиг. 3). От фигурата се вижда, че τ не се променя при полетата, при които се постига пълна ориентация и насищане на електро-оптичния ефект. В съответствие с електро-оптичната теория на полидисперсните системи, при тези полета приносът към ефекта на големите частици е малък в сравнение с този на единичните частици.

Ето защо ние приемаме, че измервайки τ при високи полета, получаваме информация за дебелината на филмите, адсорбирани предимно върху единични частици. Този начин за определяне на релаксационното време на дезориентация на частиците с формирани върху тях полизахаридни слоеве беше прилаган за определяне на дебелината им.



Фиг. 3. Зависимост на релаксационното време на дезориентация τ от силата на приложеното електрично поле за суспензии от наночастици на индометацин без добавен полизахарид. Малка фигура: зависимост на електро-оптичния ефект от квадрата на интензитета на приложеното електрично поле при честота 1 kHz



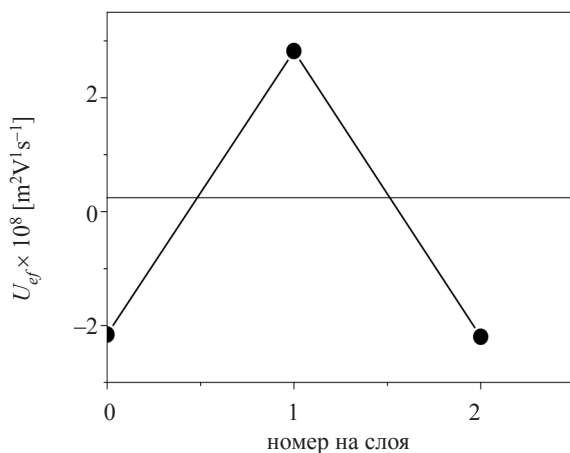
Фиг. 4. Хидродинамична дебелина L_H на бислоинния филм след адсорбцията на всеки слой

Дебелината на бислоинния филм, формиран чрез последователна адсорбция на хитозан и пектин върху наночастиците от индометацин, е показана на фиг. 4. Резултатите показват, че дебелината на филма нараства след формирането на слой от хитозан ($\sim 6 \pm 2$ nm) и намалява след адсорбцията на пектин ($\sim 4 \pm 1$ nm).

Намалението на дебелината на филма, както и осцилацията с номера на слоя не винаги могат да се интерпретират като десорбция [9, 11]. Това може да бъде резултат от свиване на слоя или на други процеси, които стават в хода на формирането на филма (in-out дифузия и др.). Въпреки намалението на дебелината, електрокинетичните измервания показаха свръхкомпенсация на повърхностния заряд на частиците след адсорбцията на слоя от пектин и стабилизиране на суспензията, което е доказателство за осъществената адсорбция.

4.2. ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧНИ СВОЙСТВА НА ФОРМИРАНИЯ БИСЛОЕН ФИЛМ

Презареждането на повърхността на частиците след формирането на всеки следващ слой от полиелектролит е главното условие за получаване на стабилни многослойни филми. На фиг. 5 е показано как електрофоретичната подвижност на частиците U_{ef} променя знака си при преминаване от филм с най-външен слой от положително зареден полизахарид към отрицателно зареден.



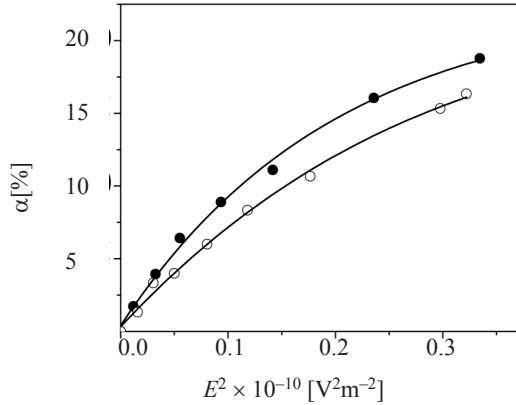
Фиг. 5. Електрофоретична подвижност U_{ef} на бислойния филм след адсорбцията на всеки слой

Осцилацията в знака на електрофоретичната подвижност на частиците след формирането на всеки слой е доказателство за осъществената адсорбция и осигурява възможността за адсорбцията на следващ слой от противоположно зареден полиелектролит. От друга страна, почти еднаквата по абсолютна стойност U_{ef} е показател за достигането на еднаква свръхкомпенсация на повърхностния им заряд след всяка адсорбционна стъпка.

От фигурата се вижда, че в началния момент наночастиците от индометацин (ИМС) са отрицателно заредени. Добавяйки хитозан (СНІ), който е положително зареден, с достатъчно висока концентрация, така че да се презареди повърхността, електрофоретичната подвижност променя знака си. Суспензията е стабилизирана и може да се добави противоположно зареденият пектин. Това води до нова свръхкомпенсация на заряда и измерената електрофоретична подвижност на частиците отново променя знака си.

4.3. ЕЛЕКТРИЧНИ СВОЙСТВА НА ФОРМИРАНИЯ БИСЛОЕН ФИЛМ

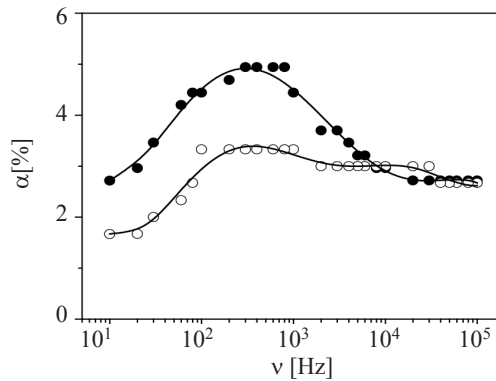
На фиг. 6 е показана зависимостта на регистрирания електро-оптичен ефект като функция от квадрата на интензитета на приложеното електрично поле за суспензия на наночастици с адсорбиран слой от хитозан и пектин.



Фиг. 6. Зависимост на електро-оптичния ефект от интензитета на приложеното електрично поле за суспензия на наночастици от индометацин с адсорбиран слой от хитозан (●) и пектин (○) при ниски енергии на ориентация. Честота на полето – 1 kHz

Резултатите показват, че ефектът от суспензията на частици с най-външен слой от хитозан е по-висок от този с пектин. Това може да се обясни с по-високия заряд на този полизахарид в условията на проведения експеримент.

От линейната част на зависимостта на електро-оптичния ефект от интензитета на приложеното поле (фиг. 6) може да бъде определена електричната поляризуемост на частиците с адсорбиран полизахарид, като се използва уравнение (3). Получените стойности за слой от хитозан и пектин са съответно $2 \cdot 10^{-30}$ и $1 \cdot 10^{-30} \text{ Fm}^2$.



Фиг. 7. Зависимост на електро-оптичния ефект от честотата на приложеното електрично поле за суспензия на наночастици с адсорбиран слой от хитозан (●) и пектин (○) при ниски енергии на ориентация. Интензитет на полето е $1,96 \cdot 10^4 \text{ V.m}^{-1}$

На фиг. 7 е показана зависимостта на електро-оптичния ефект от честотата на приложеното електрично поле при интензитет на полето от линейната част на зависимостта, показана на фиг. 6. Резултатите показват, че дисперсионните зависимости на частици, покрити с най-външен слой от хитозан или пектин, се различават по вида си. Освен това критичната честота на релаксация на ефекта (дефинира се като честотата, при която ефектът при 1 kHz намалява наполовина) на двете криви също се различават. За частици с последен слой от хитозан тя е около 3 kHz, а за външен слой от пектин – ~5 kHz. Различното електро-оптично поведение на частиците след адсорбцията на двата слоя потвърждава предположението, че електричните свойства на последния адсорбиран слой от полимер дефинира свойствата на целия филм [2].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чрез последователна електростатична адсорбция на противоположно заредени полизахариди (пектин и хитозан) е формиран стабилен бислоен филм върху наночастици от неразтворимото във вода лекарство индометацин. Регистрираната с микроелектрофореза осцилация в знака на електрофоретичната подвижност е доказателство за свърхокомпенсацията на заряда на повърхността след формирането на всеки адсорбиран слой и рестабилизиране на супензията. От промяната на ротационния дифузионен коефициент на частиците след всяка адсорбционна стъпка е направена приблизителна оценка за дебелината на филма. Различното електро-оптично поведение на частиците след адсорбцията на двата полизахарида потвърждава предположението, че електричните свойства на последния адсорбиран слой от полимер определя свойствата на целия филм.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Milkova, V., Kamburova, K., Radeva, Ts. *Colloids and Surfaces. B*, 2013, **108**, 279.
- [2] Decher, G., Hong, J.D., *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, **46**, 321.
- [3] Милкова, В. Дисертация за образователна и научна степен доктор, София, 2005.
- [4] Sukhorukov, G. Donath, E., Lichtenfeld, H., Knippel, E., Knippel, M., Budde, A., Möhwald, H. *Colloids Surf. A.*, 1998, **137**, 253.
- [5] Stoylov, S. P. *Colloid Electro-Optics*. London, 1991.
- [6] Benoit, H. *Ann. Phys.* 1951, **6**, 561.
- [7] O'Konski, C. T., Yoshioka, K., Orttung, W. H. *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1558.
- [8] Radeva, Ts., Milkova, V., Petkanchin, I. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **244**, 24.
- [9] Kamburova, K., Milkova, V., Petkanchin, I., Radeva, Ts. *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 1242.

- [10] Perrin, F. *J. Phys. Radium*, 1934, **5**, 497.
[11] Milkova, V., Radeva, Ts. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **308**, 300.

Дата на постъпване: 14.01.2014 г.

Рецензент: гл. ас. д-р Елица Павлова

EXAMINATION OF THE LIQUID-AIR INTERFACE
PROPERTIES BY OSCILLATING PENDANT DROPLET UN-
DER ELECTRIC FIELD INFLUENCE TECHNIQUE –
A Q -FACTOR APPROACH

NIKOLAY ZOGRAFOV¹, NIKOLAY TANKOVSKY²

¹*Department of Condensed Matter Physics
with Associated Department Physics of Semiconductors,*
²*Department of Solid State Physics and Microelectronics,
Faculty of Physics, Sofia University “St. Kliment Ohridski”*

*Николай Зографов, Николай Танковски. ИЗСЛЕДВАНЕ СВОЙСТВАТА НА ИНТЕР-
ФЕЙСА ТЕЧНОСТ-ВЪЗДУХ С ТЕХНИКАТА НА ОСЦИЛИРАЩА КАПКА ПОД ВЛИЯНИЕ
НА ЕЛЕКТРИЧНО ПОЛЕ – ПОДХОД ЧРЕЗ Q -ФАКТОР*

Резонансните трептения на висяща течна капка, възбудени от външно електрично поле, се регистрират оптически и се анализират, за да се определи механичният Q -фактор на капката. На базата на модела на Фойт-Келвин е получена опростена зависимост между Q -фактора на системата, еластичността на капката и обемната вискозност на изследваната течност. Еластичността на капка е изследвана за различни течности и условия: дейонизирана вода при различни температури, разтвори на глицерол и сърфактанта SDS с добавени различни концентрации на електролит KCL.

*Nikolay Zografov, Nikolay Tankovsky. EXAMINATION OF THE LIQUID-AIR INTERFACE
PROPERTIES BY OSCILLATING PENDANT DROPLET UNDER ELECTRIC FIELD INFLU-
ENCE TECHNIQUE – A Q -FACTOR APPROACH*

The resonant oscillations of a pendant liquid droplet, excited by an external electric field, are registered optically, and analyzed to define the mechanical Q -factor of the droplet. A Voigt-Kelvin model is applied to obtain a simple relation between the Q -factor, the droplet elasticity and the bulk

For contact: Nikolay Zografov, Department of Condensed Matter Physics with Associated Department Physics of Semiconductors, Faculty of Physics, Sofia University “St. Kliment Ohridski”, 5, J. Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria, Phone: +359 2 8161 832,
E-mail: zoggy@phys.uni-sofia.bg

viscosity of the examined liquid. Droplet elasticity has been examined for different liquids and conditions: deionised water at different temperatures, water and glycerol mixtures at different concentrations and aqueous solution of SDS surfactant and KCL electrolyte at different concentrations of the electrolyte.

Keywords: liquid-air interface, droplet resonance; Q-factor, surface charges

PACS numbers: 47.55.D-; 47.55.dk; 68.03.Cd; 68.35.Ja

1. INTRODUCTION

The understanding and evaluation of the viscoelastic properties of liquid-air interfaces are of major importance both for characterization of numerous soft matter materials and for proper control of different physicochemical technologies. Different experimental methods are developed and applied to examine the surface viscoelastic properties of the liquid-air interface. The mostly used ones implement: surface waves (transverse and longitudinal); oscillating drop or bubble, oscillating barrier, elastic ring, dynamic light scattering etc. [1–5]. The conventional oscillating drop methods apply an external actuator to excite drop oscillations e.g. a piezotransducer. Then, usually analysis of the drop shape dynamics is used to retrieve information about the interface properties. Drops and bubbles have been used also as sensors of dynamical pressure changes in the liquid [6, 7]. However the influence of surface charges and/or the influence of external electric field on the surface properties of the liquid-air interfaces are scarcely examined experimentally. Recently we have proposed technically simple method to excite droplet oscillations by applying external electric field, where an electrical interfacial force is acting directly upon the surface of the droplet and the oscillation amplitudes are detected with the help of a He-Ne laser [8]. In the recent work we examine the resonant oscillations of the droplet and measure its mechanical Q -factor. The Q -factor of the oscillating droplet carries information about the stored energy (i.e. the elastic modulus of liquid droplet) and the losses per cycle (i.e. the viscosity). The results are obtained and compared for the two possible signs of the applied external electric field. Thus the influence of the induced surface charge polarization on the interface properties is examined.

2. EXPERIMENTAL SET-UP AND MEASURING TECHNIQUE

The experimental set-up scheme, shown in Fig.1, is discussed in details in [8]. Here 1 is the signal generator (HP33120A), 2 is a dc voltage source, 3 is a pin-electrode, where the droplet is attached. The temperature of the droplet can be varied with the help of a Peltier element 4 and measured by a thermocouple.

5 is an earthed plane-plate electrode, 6 is a photodiode, 7 is a digital oscilloscope (HP54610B), PC is the computer, controlling the measurement and saving the measured data values. In all measurements we apply a dc voltage $U_{dc} = -100$ V to polarize the droplet surface negatively charged, and relatively weak ac signal $U_{ac} = 20$ V to keep the deformations in the limits of a linear regime.

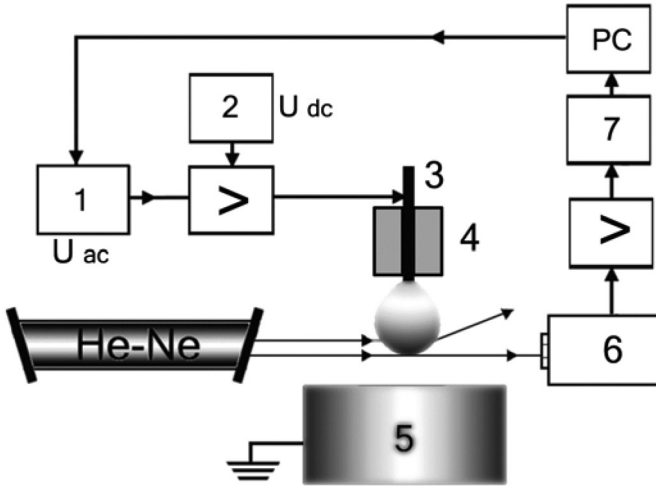


Fig. 1. Schematic of the experimental set-up

From the experimentally observed resonance curve we can define the Q -factor of the oscillating droplet applying the simple formula:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} . \quad (1)$$

Here f_0 is the resonant frequency and Δf is the resonance curve width at half level of the maximal amplitude. The applied driving frequency is scanned automatically by the generator 1 and the measured signal values are saved automatically every two seconds in the computer (PC).

3. MECHANICAL MODEL OF THE OSCILLATING DROPLET

To interpret the viscoelastic behaviour of an oscillating, hanging droplet we use the Voigt–Kelvin model for a viscoelastic body [9]. The model is represented by a spring and a friction-pot in parallel, whereas the reaction force σ is the sum of the elastic and frictional forces:

$$\sigma = kx + D \frac{dx}{dt} . \quad (2)$$

Here x is the displacement or deformation along the external force direction, k is the elastic modulus of the spring and D is the friction in the pot. If we apply an external force $F(t)$, sinusoidally varying in time in our experiment, we can write the Newton's equation of motion for the droplet with mass m :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F(t) - kx - D \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

We accept that the dominant component of the applied external electric force is directed vertically along the x -axis. The elastic properties of the droplet are defined by the stretching of the droplet surface i.e. by the interfacial molecular structure. In this way k represents elastic modulus of the liquid droplet. Finally, we assume that the viscous properties D are dominated by the bulk rheological properties of the liquid. Equation (3) describes the motion of a harmonic oscillator, whose Q -factor has been calculated as follows [10]:

$$Q = \frac{\sqrt{km}}{D} . \quad (4)$$

Certainly, the applied one dimensional approach is not very accurate when describing a droplet. However, the one dimensional oscillator can be considered only as a zero order approximation to the description of the drop dynamics. The most important result of this oversimplified treatment is that the Q -factor is defined not only by the bulk friction or viscosity D of the liquid, but also by the elastic modulus k , and by the droplet mass m . By definition the Q -factor is the ratio of the stored energy to the dissipated energy per cycle, so in equation (4) the stored energy is defined by the elasticity and the mass of the system, while the dissipated energy is given by the coefficient of losses D . However, for most of the liquids data is available for the dynamic viscosity μ and not for the friction coefficient D . The Stoke's Law for the frictional force of a body with linear size a (e.g. the radius of a sphere), immersed in the liquid, presents a proportional dependence between the frictional coefficient D and the viscosity μ :

$$D = Ca\mu . \quad (5)$$

Here C is a dimensionless constant depending on the shape of the body (e.g. $C = 6\pi$ for a sphere). Thus the temperature or concentration dependencies of the elastic modulus can be evaluated only within the accuracy of a constant multiplier $L = Ca$, with dimension [m]:

$$k(T, c) = L^2 \frac{\mu^2(T, c) Q^2(T, c)}{m(T, c)}. \quad (6)$$

4. RESULTS AND DISCUSSIONS

Our main goal is to examine the temperature dependencies of the Q -factor of the oscillating droplet, for different liquids, in the temperature range 10 – 40°C. The Q -factor is defined experimentally in accordance with equation (1) and information about the viscoelastic properties of the examined liquid can be retrieved on the base of the model described by equations (3) and (4). The droplet is deposited to the pin-electrode with the aid of an air-displacement pipette, which gives an error in the reproducibility of the droplet mass ($\pm \Delta m$). This error is the main contribution for the experimental error ($\pm \Delta Q$) of the Q -factor, which can be improved by more accurate methods for control of the droplet size (dosing system), for example with the help of a piezotransducer.

4.1. TEMPERATURE DEPENDENCE ON Q -FACTOR AND ELASTIC MODULUS OF SPHERICAL WATER DROPLET UNDER ELECTRIC FIELD INFLUENCE

Firstly, we examine the temperature dependence $Q(T)$ of the Q -factor of droplets containing pure deionized water. In this case no other adsorbed molecules are present in the interface, but water molecules, whose exchange dynamics is very fast. The density of water is changing negligibly in the working temperature interval and for simplicity we take the mass to be constant versus temperature. The data for the temperature dependence of the viscosity of water $\mu(T)$ is taken from [11] and is shown graphically with filled circles in Fig. 2.

The values of the Q -factor are obtained experimentally and are presented with open circles in Fig. 2. Quite surprisingly the Q -factor is falling with temperature, while decreasing viscosity prompts an increasing Q -factor. It is clear that the experimental results in Fig. 2 cannot be explained with viscosity solely, but the influence of elasticity should be taken into account. The temperature dependence of elastic modulus of spherical water droplet $k(T)$ is obtained from (6) and the result is shown graphically in Fig. 3. It is seen, that the droplet elasticity decreases with temperature, steeper than viscosity. This can be explained by the progressive breaking down of the hydrogen bonds when temperature rises. The changes of elastic bonds are most radical in the temperature interval 10–17 °C. The experimental points are well approximated by a nearly quadratic power law:

$k(T) \approx \frac{1}{T^{2.38}}$ (solid line in Fig. 3). Evidently pure water is more structured at lower temperatures.

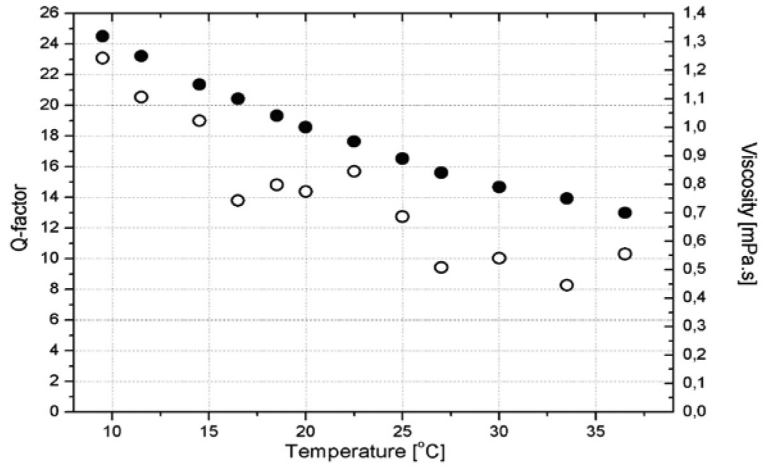


Fig. 2. Temperature dependence of the viscosity (closed circles) and Q -factor (open circles) for deionized water

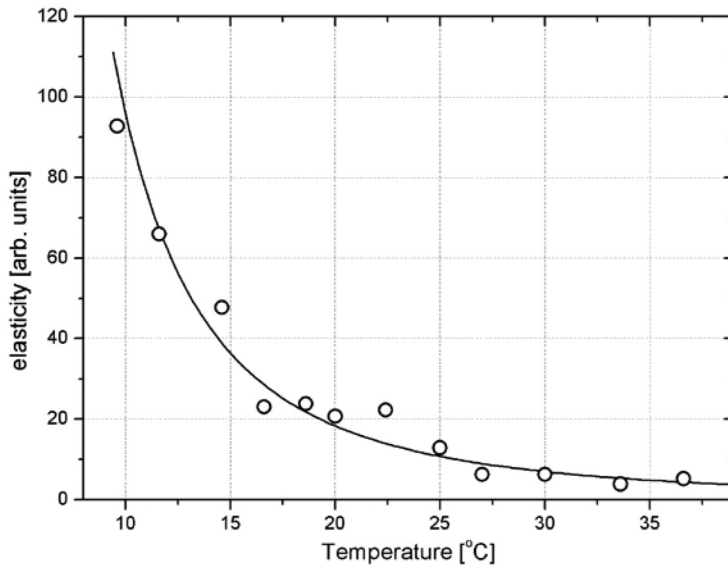


Fig. 3. Temperature dependence of the droplet elasticity of deionized water: open circles-experimental points; solid line – fitting curve

4.2. VISCOELASTIC PROPERTIES OF WATER-GLYCEROL MIXTURES UNDER ELECTRIC FIELD INFLUENCE

Glycerol mixes well with water, since its molecules interact strongly (electrostatically and via hydrogen bonds) with water molecules, thus affecting the surface properties. Moreover, glycerol has a very high bulk viscosity, influencing the overall viscosity of the solution. That is why we have examined the Q -factor of droplets containing solutions of water and glycerol. The measurements are performed with different concentrations of glycerol and at constant temperature of about 20°C. We have limited our measurements up to 80% concentration of glycerol. For higher concentrations the droplet resonance disappears due to high losses and the Q -factor can not be defined.

The viscosity of the water-glycerol mixture water-glycerol for different concentrations of glycerol is well known [12]. Viscosity values, corresponding to the experimental points have been calculated after linear interpolation of the data given in [12] and the result is shown graphically with solid line in Fig. 4.

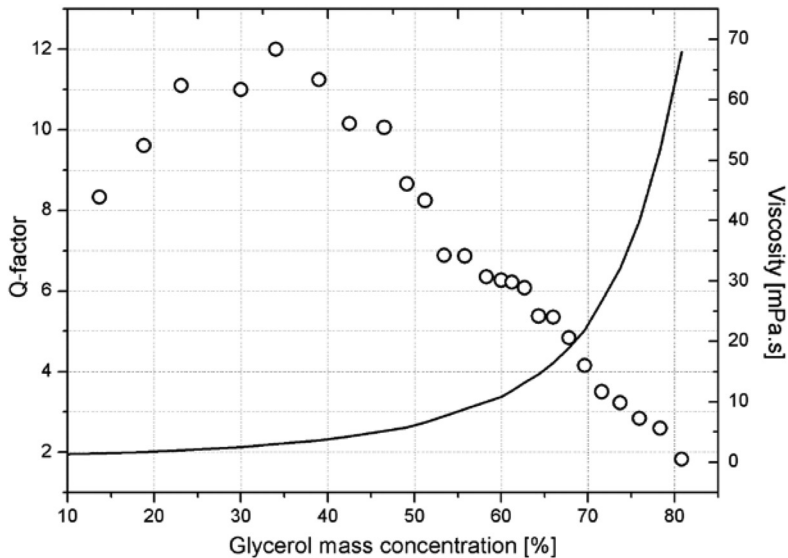


Fig. 4. Concentration dependence of the viscosity (solid line) and Q -factor (open circles) of water-glycerol mixtures

The experimentally obtained concentration dependence of the Q -factor is denoted with open circles in Fig. 4. A maximum of the Q -factor can be noticed when the mass concentration of glycerol is about 35%.

To evaluate the concentration dependence of the elasticity we use the work-

ing equation (6), where the variables now depend on the concentration c . The mass of the droplet is varying slightly when the concentration of glycerin changes. Data for the density of the solution at different concentrations has been taken from available data-bank [13]. The obtained concentration dependence of the elastic modulus is shown graphically in Fig. 5. The experimental points are well fitted by an exponential dependence $k(c) \approx \exp(0.057c)$ (solid line).

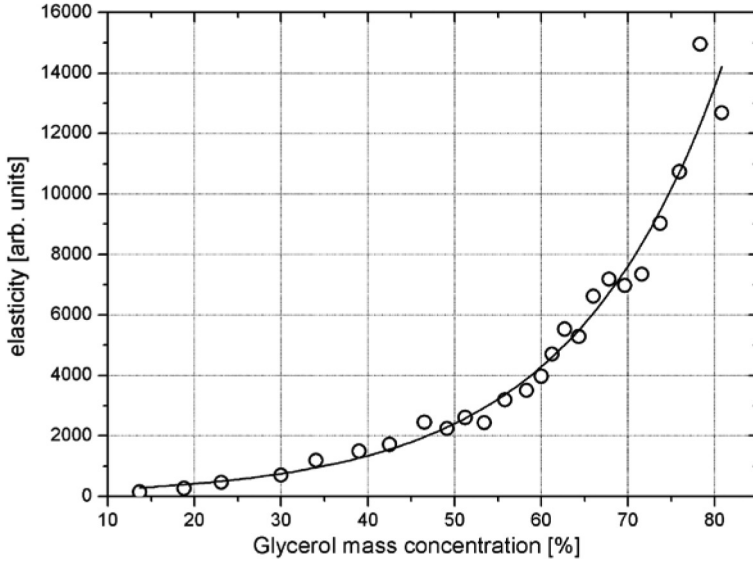


Fig. 5. Concentration dependence of the elasticity of water-glycerol mixtures: open circles- experimental points; solid line – fitting curve

The growth of the droplet elasticity when the content of glycerol rises might be due to the increasing number of hydrogen-like bonds between the glycerol and water molecules. As mentioned above, these types of bonds actually explain the perfect solubility of glycerol in water, practically in all concentrations.

4.3. VISCOELASTIC PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTION OF SDS SURFACTANT AND KCL ELECTROLYTE UNDER ELECTRIC FIELD INFLUENCE

Finally, we have examined the effect of adding electrolyte KCl to the aqueous solution of SDS at concentration 3.8×10^{-3} M and at temperature 25°C , near to the characteristic temperature for examination of critical micelle concentration. In this case the Q -factor of the solution proves to be essentially influenced by the presence of small amounts of KCl electrolyte, as shown in Fig. 6. When the electrolyte concentration is zero, the Q -factor is small $Q \approx 0.8$ (curve 3). At electrolyte

concentration 7×10^{-3} M the Q -factor reaches value $Q \approx 2$ (curve 2) and at concentration 1.2×10^{-2} M the Q -factor grows further, $Q \approx 6.5$ (curve 1). Further increase of KCl concentration leads to saturation of the Q -factor.

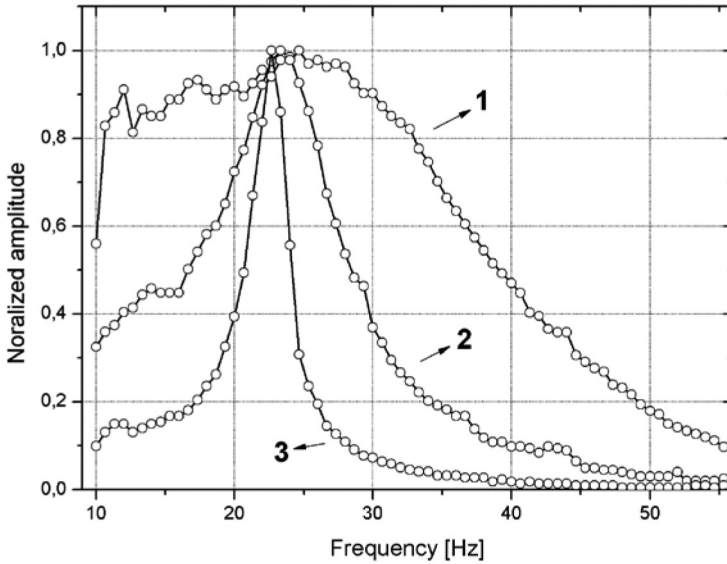


Fig. 6. Changes of the resonance curve of aqueous solution of SDS surfactant by adding small amounts of KCl electrolyte (1–12 mM KCl; 2–7 mM KCl; 3–0 M KCl)

Keeping in mind that the bulk viscosity remains almost unchanged at these small electrolyte and surfactant concentrations we can deduce that the essential increase of the Q -factor is due to some form of structure-making influence of the counterions K^+ . Indeed, the K^+ ions have a small hydration radius and form strong bindings to the negatively charged surfactant heads. Different theoretical models for the adsorption of ionic surfactants and corresponding counterions in the surface layer, correspondingly in the electrical double layer, are reviewed by Warszynski et al. [14]. Our experimental results are in agreement with the model proposed by Warszynski et. al. (WBLF) [14, 15], in which the counterions can penetrate the Stern layer, between the charged surfactant heads. In this way the repulsion between the surfactant heads is diminished, which increases the adsorption. Moreover, the embedded in the surface layer counterions build strong electrostatic bonds with the surfactant heads and increase the dilational surface elastic modulus. Thus, the increase of Q when electrolyte is added to the solution is mainly due to increase of droplet elasticity.

5. CONCLUSIONS

In conclusion, we have shown that the resonance characteristics, the Q -factor in particular, of an oscillating droplet can supply information about the viscous and surface elastic properties of the liquid. A simplified mechanical model of the oscillating droplet is proposed, which relates the Q -factor with the surface elastic constant and the bulk viscosity. In case when the bulk viscosity of the examined solution is known, the Q -factor is defined unambiguously by the surface elastic constant of the liquid-air interface. Keeping in mind that viscosity is easily measured the proposed method can be used to study the droplet elasticity of different liquids and solutions.

REFERENCES

- [1] Edwards, D., Brenner, H., Wasan, D. *Interfacial Transport Properties and Rheology*. Oxford, 1991.
- [2] Lucassen-Reynders, E. H. *Surfactant Sci. Ser.*, 1991, **11**, 17.
- [3] Miller, R., Sedev, R., Schano, K.H., Ng S., Neumann, A.W. *Colloids and Surfaces*, 1993, **69**(4), 209.
- [4] Nagarajan, R., Wasan, D. *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, **159**, 164.
- [5] Rolf Myrvold, Finn Knut Hansen. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **207**, 97.
- [6] Tankovsky N., Baerner K., Dooa Abdel Barey. *J. Phys: Condensed Matter*, 2006, **18**(32), 7605.
- [7] Tankovsky N., Nikolov I., Buchvarov I, Baerner K. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 7180.
- [8] Tankovsky, N., Zografov, N, *Z. Phys. Chem.*, 2011, **225**, 405.
- [9] Josef, D. *Fluid Dynamics of Viscoelastic Liquids*. Berlin, 1990.
- [10] <http://en.wikipedia.org/wiki/Q-factor>
- [11] Dortmund Data Bank: <http://www.ddbst.com>
- [12] Dorsey, N.E. *Properties of Ordinary Water-Substance*. New York, 1940.
- [13] <http://www.dow.com>
- [14] Warszynski, P., Wantke, K.D., Fruhner, H. *Colloids and Surfaces A*, 2001, **189**, 29.
- [15] Warszynski, P., Barzyk, W., Lunkenheimer, K., Fruhner, H. *J. Phys.Chem. B*, 1998, **102**, 10948.

Received: 22.01.2014

Referrer: Senior Assist. Prof. Valeri Kochev

SENSITIVITY TO THE PARAMETRIZATION OF CUMULUS CONVECTION IN THE REGCM4.3 SIMULATIONS FOCUSED ON BALKAN PENINSULA AND BULGARIA

RILKA VALCHEVA¹, ELISAVETA PENEVA²

¹ National Institute of Meteorology and Hydrology, BAS, Sofia, Bulgaria

² Department of Meteorology and Geophysics, Faculty of Physics,
Sofia University “St. Kliment Ohridski”

Рилка Вълчева, Елисавета Пенева. ЧУВСТВИТЕЛНОСТ КЪМ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯТА НА КУМУЛУСОВАТА КОНВЕКЦИЯ В СИМУЛАЦИИТЕ С REGCM4.3 ЗА ТЕРИТОРИЯТА НА БАЛКАНСКИЯ ПОЛУОСТРОВ И БЪЛГАРИЯ

В настоящата работа е използван регионален климатичен модел ICTP RegCM4.3 с пространствена резолюция 30 km, интегриран за територията на Балканския полуостров с център в България. Симулациите обхващат период от 10 години (от 2000 до 2009 г.), като за начални и гранични условия са използвани данни от метеорологични реанализи ECMWF ERA-Interim (1,5°×1,5°). Проведени са няколко експеримента с различни схеми, параметризиращи конвективните валежи. Резултатите са сравнени с анализи на данни от измервания за същия период, с цел да се установи най-подходящата параметризационна схема за конкретния район. Оценка на отклонението BIAS и грешката RMSE между моделните симулации и измерванията показват, че най-подходяща е схемата Grell, Arakawa-Schubert closure. Анализът е представен както за годишните температури и валежи, така и по сезони. Резултатите показват, че моделът симулира по-добре температурата през пролетния сезон, докато през лятото грешките са с по-голяма стойност. За валежите симулациите са по-добри през лятото и есента. В заключение, моделът адекватно представя междугодишните изменения на температурата и валежа и сезонните вариации на температурата, но в по-малка степен сезонните вариации при валежа.

For contact: Rilka Valcheva, National Institute of Meteorology and Hydrology, BAS, 1784 Sofia, Bulgaria, Phone: +359 2 462 46 12, E-mail: Rilka.Valcheva@gmail.com

In this study, ICTP RegCM4.3 regional climate model with spatial resolution 30 km was integrated over Balkan Peninsula domain with a center in Bulgaria. The model simulations cover the period of 10 years (2000 to 2009) using the ECMWF Reanalysis data ERA-Interim ($1,5^{\circ} \times 1,5^{\circ}$) as initial and boundary conditions. Several experiments were performed changing various cumulus convection schemes. The results are compared against analysis of measured data for the same period in order to reveal which parameterization scheme is the most suitable to use for this particular area. The estimates of BIAS and RMSE between model simulations and measurements indicate that the Grell scheme with Arakawa-Schubert closure as an appropriate parameterization to use. The analysis is performed for the annual temperature and precipitation, as well as for the averaged temperature and precipitation over four seasons separately. The model simulations are better in winter and spring for the temperature, however in summer the error is larger. The precipitation is simulated better for summer and autumn. The results show that inter-annual variations of both temperature and precipitation is captured adequately from the model, same is valid for the seasonal temperature variations, but not in regard to the seasonal variations of rainfall.

Keywords: regional climate modeling, cumulus convection scheme, Balkan peninsula
PACS numbers: 92.60.Aa, 92.70.Kb

INTRODUCTION

In the last few decades the problems of the climate change and its impact to the human activities is widely discussed and became a basis for global political decisions and economic strategies. Various speculations about the climate projection in future appeared in the scientific journals and in the popular media. Most of the conclusions about the climate change dimensions are derived from the numerical experiments with climate models regarding the impact of greenhouse gases in future. The main problem of these numerical simulations is to estimate their credibility, e.g. to which extend the climate models are capable to represent the climate at present and in future. In attempt to answer this question, lots of studies on the validation and calibration of the numerical models were recently initiated and published. Furthermore, the numerical models depend on a set of initial variables and parameters, as they use a series of simplification and parameterization of natural processes. Sensitivity numerical experiments of the impact of these input parameters on model behaviour are an essential part of the model calibration.

For this purpose in the last 20 years lots of efforts were spent to validate the regional climate models. Several international projects were launched in sequence with the ultimate goal to evaluate the performance of the most used presently “nested” climate models and to develop climate scenarios for future. This activity was initiated in Europe region in 1990s with the project Regionalization of

Anthropogenic Climate Change Simulations [1]. It showed that systematic errors in the general circulation have great impact on the temperature and precipitation fields. During next decade the projects PRUDENCE and ENSEMBLE were launched with the purpose to design an ensemble system of different climate models and thus to improve the model skill and determine the uncertainties [2]. This work continues currently in the project Coordinated Regional Downscaling Experiment CORDEX, where the globe is divided into several focus regions. Another international projects “Central and Eastern Europe Climate Change Impact and Vulnerability Assessment” (CECILIA), was launched in 2006, aiming at valuation of climate models with a focus on Central and Eastern Europe. In general, these extensive international activities showed that the usability of different models and parameterization schemes depend on the local area, model resolution and time-scales of interest.

Among the parameterizations of subgrid physical processes the climate model results are most sensitive to the choice of the convective precipitation scheme. This paper aims to evaluate numerical climate simulations in regard to the most appropriate convective precipitation scheme. The domain of interest is over Balkan Peninsula and the model used is RegCM4.3.

The regional climate modeling system, RegCM, is one of the most used RCMs worldwide, with applications ranging from regional process studies to paleoclimate, climate change, chemistry-climate and biosphere-atmosphere interactions. RegCM is the first model for limited areas designed for long-term simulations of the climate, created in the late 80s at the National Center for Atmospheric Research (NCAR) USA. Currently it is maintained by the International Centre for Theoretical Physics (ICTP) in Trieste, Italy.

A recently published work of Giorgi [3] presents the validation of RegCM4 over Europe. Here, we present a series of numerical experiments, which are performed in order to select the appropriate parameterization scheme of cumulus convective precipitation, taking into account the timescale of the processes which are to be studied.

2. MODEL CONFIGURATION

The latest version of the International Center for Theoretical Physics (ICTP) climate modeling system RegCM4.3 was used as a numerical tool to simulate the climate over Balkan Peninsula. The latest version model, RegCM4, is a hydrostatic, compressible, sigma-p vertical coordinate model run on an Arakawa B-grid in which wind and thermodynamical variables are horizontally staggered. A time-splitting explicit integration scheme is used in which the two fastest gravity modes are first separated from the model solution and then integrated with smaller time steps. This allows the use of a longer time step for the rest of the mode [3].

The studied area is chosen to cover the Balkan Peninsula (Fig. 1) with central point in Bulgaria (42°N, 24°E). We use Lambert Conformal projection for the middle latitude [4], the horizontal resolution is 30 km and thus the model domain is resolved with a grid of 64×64 points. The data for the terrain elevation and land use category are taken from United States Geological Survey which is based on satellite information [5].

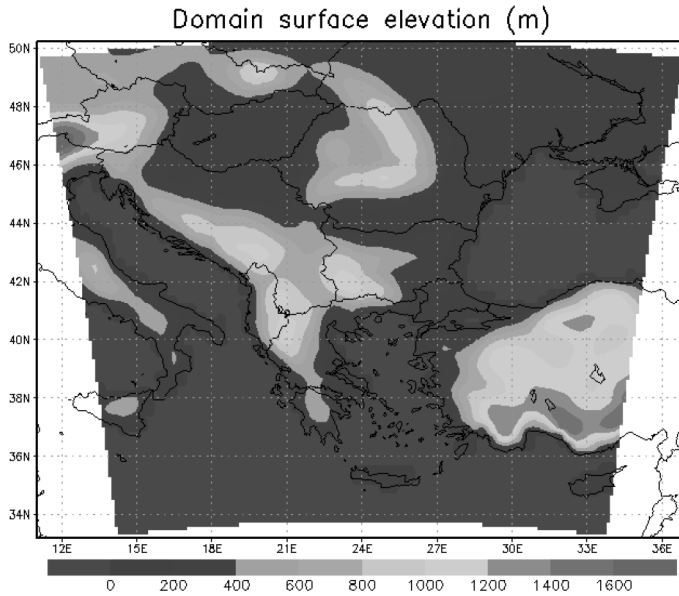


Fig.1. Regional model domain (33.19°N - 50.22°N, 11.01°E - 37.01°E) at 30 km resolution centered over Bulgaria (42°N, 24°E) and topography [m]

The RegCM4 modeling system is based on several modules, which describe different processes of the atmosphere dynamics and air-sea-land interactions. It includes NCAR CCM3 radiation scheme [6] for representing the radiation processes; MM5 hydrostatic dynamic core [7] for atmosphere dynamics; Biosphere-Atmosphere Transfer (BATS) scheme [8] for parameterization of surface air interactions; Holtstg Planetary Boundary Layer scheme [9]. Large scale precipitation processes are treated using sub-grid explicit moisture scheme SUBEX [10]. Various convection precipitation schemes are available: Grell AS [11] with Arakawa-Schubert [12] closure, Grell FC with Fritch and Chappell [13] closure, modified Anthes-Kuo [14], MIT-Emanuel [15] and the combination between Grell over land and MIT-Emanuel over ocean.

The model is configured using the “nesting” approach and as Initial and Boundary conditions we use the global meteorological reanalysis data of European

Center for Medium-Range Weather Forecast (ECMWF) ERA-Interim ($1,5^{\circ} \times 1,5^{\circ}$ spatial resolution). We also use optimum interpolated weekly means sea surface temperatures from satellites with horizontal resolution $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ (Optimum Interpolation (OI) Sea Surface Temperature (SST) V2 [16] of National Ocean and Atmospheric Administration (NOAA).

The model configuration described above was integrated for 10 years from 1 January 2000 using the global climate model initial data. In the beginning of each year the model was reinitialized by the respective initial condition. The spatial resolution is 30 km which leads to time step of 90 sec according to the Courant-Friedrichs-Lewy criterion. The model employs 18 vertical sigma levels, with a model top at 25 hPa and a bottom at 995 hPa.

The results of the simulations are post-processed to obtain the monthly mean fields of air surface temperature and accumulated precipitation. For the validation of results we use the CRU TS3.20 data with horizontal resolution $0,5^{\circ} \times 0,5^{\circ}$ [17]. This data archive is based on meteorological measurements in the stations all around the globe, interpolated in a regular grid, and give the monthly temperature and precipitation for the period 1901-2010. Note that CRU data cover only the land points, that is why we compare model and reference data only for the land grid points.

The RegCM4 model domain and topography are shown in Fig. 1. The main topographic features are adequately represented, taking into account the spatial resolution of 30 km: we see Carpathians to the north, parts of Alps and the Dinaric-Pindus mountain chains to the west, Black Sea coast to the east. The Adriatic Sea is on the west coast of Balkan Peninsula, the Aegean and the Marmara Sea on the east coast. Part of the Mediterranean Sea located in the south and southeast Turkey, as well as the part of the Apennine Peninsula to the southwest are also presented.

The terrain elevation in the region ranges from 0 to 1600 m, according to the model data. The highest point over the Balkan Peninsula is given ~ 1200 meters which refers to the area of Rila, Pirin and Rhodope Mountains, the Carpathians and the Dinaric mountains. Alps are identified with ~ 1400 -1600 m.

The quality of the model simulations will be evaluated through statistical error of annual seasonal and mean temperature and precipitation. We calculate the deviation of the model from measured climatic data (BIAS) and the root mean square error (RMSE) of temperature and precipitation [18].

If in a series of N forecasts, F_i represents the i -th forecast and O_i the corresponding observation, the BIAS is given by:

$$\text{BIAS} = \frac{1}{N \left[\sum_{i=1}^N (F_i - O_i) \right]}$$

The Root Mean Square Error for a series of N forecasts is given by:

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [(F_i - O_i)^2] \right]^{\frac{1}{2}}.$$

3. SENSITIVITY EXPERIMENT TO THE CHOICE OF THE CUMULUS CONVECTION PARAMETERIZATION SCHEME

The modeling system RegCM4.3 proposes several coded parameterization schemes: Grell with Arakawa-Schubert closure (GAS), Grell with Fritch and Chappell closure (GFC), modified Anthes-Kuo (AK), MIT-Emanuel (EM) scheme and Grell over land and Emanuel over ocean (EM/G). We will not give details on the assumptions and equations these schemes are based on, they are described in the respective articles cited in Chapter 2, we shall focus on the results of simulations using them. Further we denote the results by the abbreviations in the brackets above.

The described in Chapter 2 model configuration was run for the 10-year period altering the 5 schemes. The mean annual temperature and mean annually accumulated rainfall from the 5 simulations are compared with the CRU data analysis (Fig. 2). Furthermore, in order to investigate if there is an error dependency on the season, we have calculated the model and measurements data separately for winter (mean value for the months December, January, February), spring (March, April, May), summer (June, July, August) and autumn (September, October, November) seasons.

The maps of annual mean temperatures for the 5 schemes from simulations with RegCM4 compared with observed CRU data for the period 2000-2009 are given in Fig. 2. Each scheme gives similar temperature compared to CRU data: low values at high altitudes and high values in coastal areas. In all simulations the warm air is over the sea. As the CRU data lack the ocean, we cannot compare the sea surface temperatures. In general there is a good coincidence of the simulated and measure temperature fields.

Fig. 3 shows the maps of mean annual precipitation for the period 2000-2009 from simulations with 5 different convective schemes compared to the amount of precipitation from observation data (below in right). High values are observed over coastal western areas and high mountains and the maximum is along Adriatic coast and Southern Carpathians. The driest regions are Central Anatolia and northwest of the Black Sea. In general, the model simulations overestimate the precipitation. While there are no particular temperature differences between the five experiments, the precipitation distributions significantly differ, particularly in

the western and northern part of the model area (Dinaric mountains and Southern Carpathians) where each scheme overestimate the precipitations.

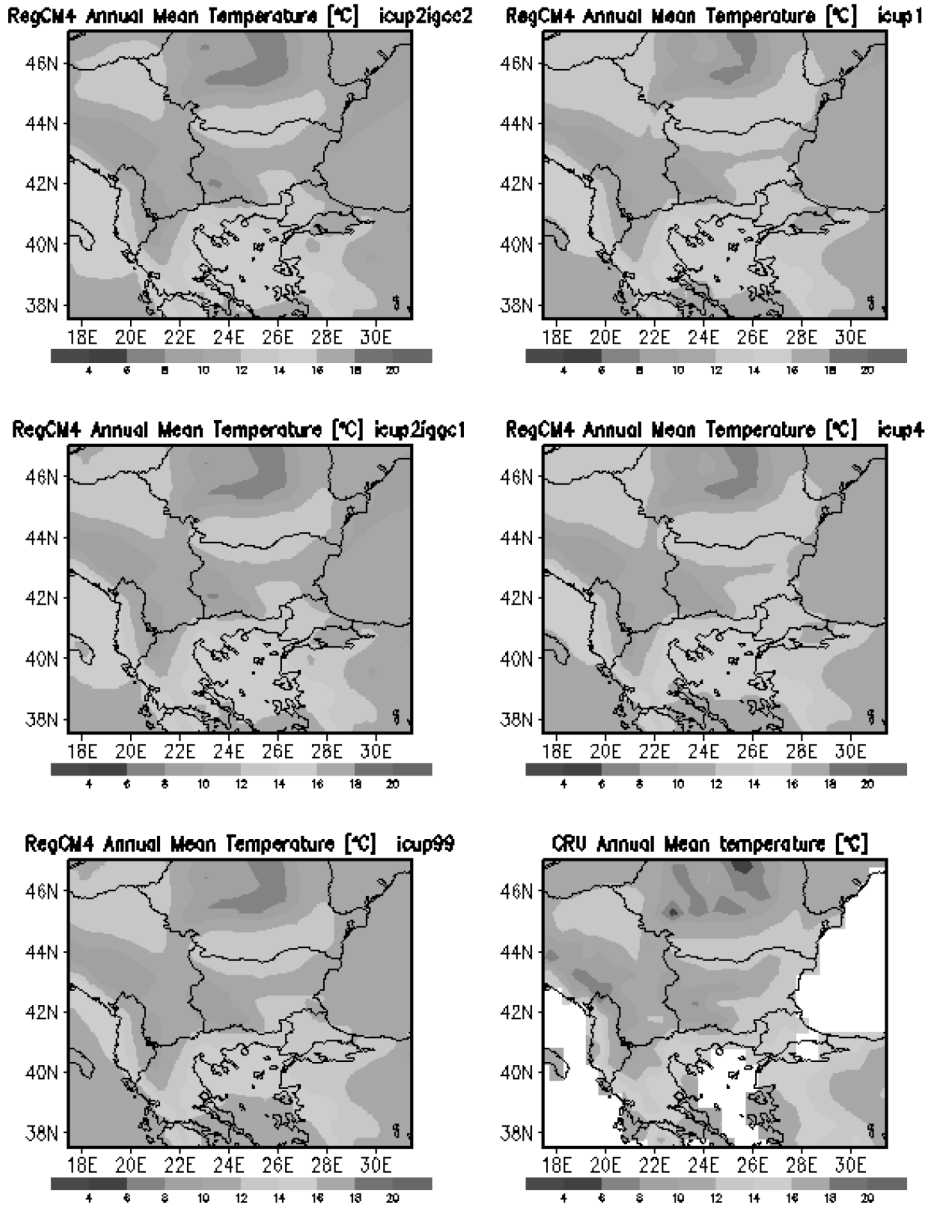


Fig. 2. Annual mean temperatures [°C] for the 5 schemes (GAS-icup2 igcc1, GFC- icup2 igcc2, AK- icup1, EM- icup4, EM/G-icup99) from simulations (RegCM4 ERA Interim) compared with observed CRU TS3.20 data (below in right)

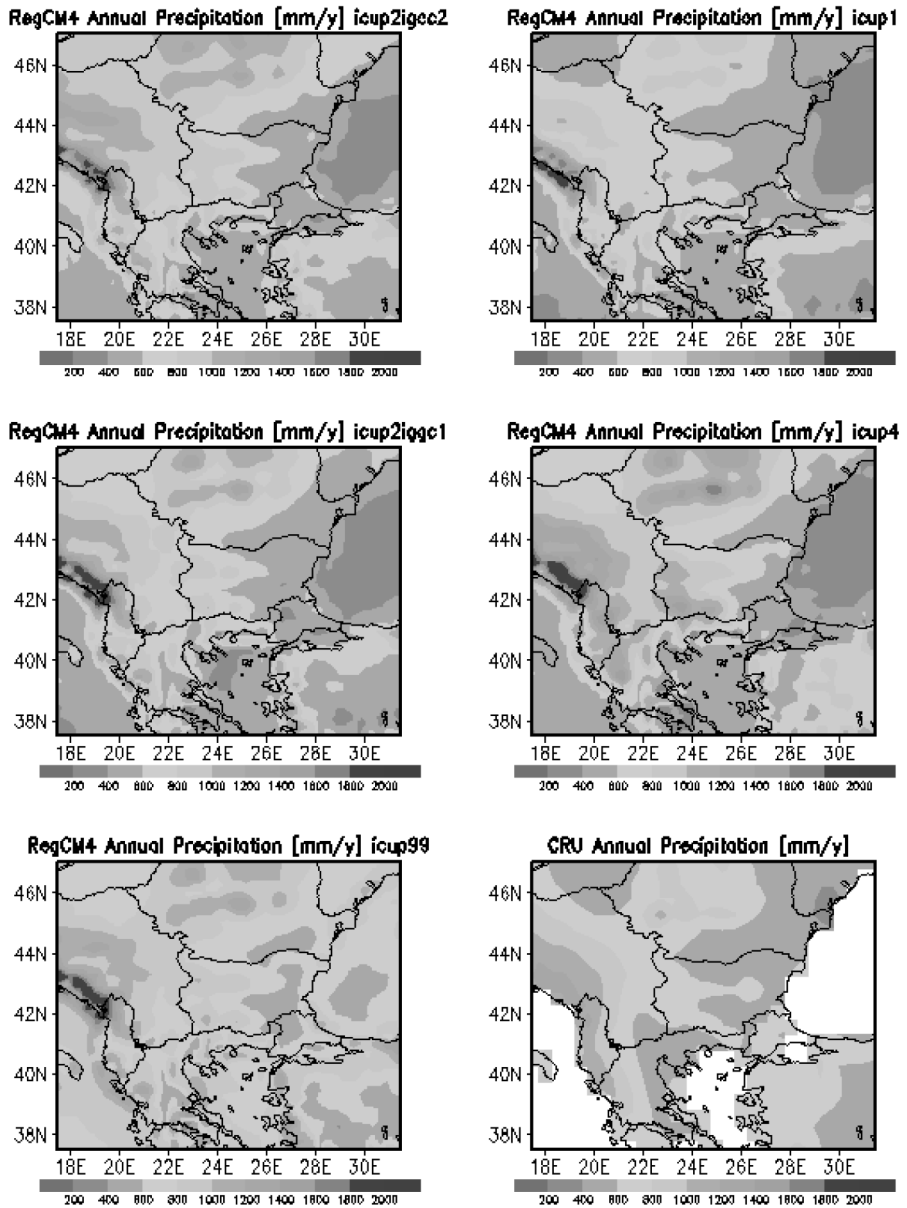


Fig. 3. Annual precipitation [mm/y] for the 5 schemes (GAS-icup2 igcc1, GFC-icup2 igcc2, AK-icup1, EM-icup4, EM/G-icup99) from simulations (RegCM4 ERA Interim) compared with observed CRU TS3.20 data (below in right)

From these maps however is difficult to assess which of the experiments gives the best results. Therefore we calculated the BIAS and RMSE for annual (Table 1) and seasonal (Table 2, 3, 4 and 5) temperature and precipitation respectively. The averaged area is the territory of Bulgaria (41 ° - 44.5 ° N, 22.5 ° -28.5 ° E).

Table 1. Annual mean values of temperature [°C] and precipitation [mm/y] (RegCM4.3, CRU TS3.20), BIAS and RMSE for the territory of Bulgaria for 5 schemes

Parameterization Schemes	Temp., °C			Prec., mm/y		
	Reg4	BIAS	RMSE	Reg4	BIAS	RMSE
GFC	11.6	-0.4	1.7	648	67	506
AK	12.2	0.2	2.0	582	-5	483
GAS	11.8	-0.2	1.7	606	24	467
EM	12.2	0.2	1.8	708	130	503
EM/G	11.9	-0.1	1.7	715	127	600
CRU	12.1			593		

Annual mean values of temperature and precipitation, BIAS and RMSE for the territory of Bulgaria using different parameterization schemes are shown in Table 1. Three of the schemes (GFC, GAS and EM/G) show cold bias in temperature. For precipitation most of the schemes show wet bias (exception is the AK scheme). The EM/G, GFC and GAS schemes give the smallest errors (about 1.7 °C) for the temperature and GAS (467 mm/y) for the precipitation. All the schemes overestimate the annual rainfall except for AK scheme which shows dry bias (-5 mm/y). As a conclusion the GAS scheme is expected to give optimal results for both temperature and precipitation.

Table 2. Seasonal mean 2m temperature (RegCM4, CRU) and BIAS [°C] for the territory of Bulgaria for 5 convective schemes

Temp.	Reg4				BIAS			
	DJF	MAM	JJA	SON	DJF	MAM	JJA	SON
GFC	2.4	11.3	21.6	11.3	0.6	-0.3	-0.4	-1.5
AK	2.4	11.8	23.1	11.6	0.5	0.3	1.1	-1.1
GAS	2.4	11.4	21.9	11.4	0.6	-0.1	-0.2	-1.3
EM	2.8	11.8	22.4	11.9	1.0	0.3	0.4	-0.8
EM/G	2.5	11.4	21.9	11.9	0.7	-0.1	-0.2	-0.9
CRU	1.6	11.5	22.3	12.7				

Table 3. Root mean square error (RMSE) of seasonal mean temperature [$^{\circ}\text{C}$] for the territory of Bulgaria for 5 convective schemes

Temp	RMSE			
	DJF	MAM	JJA	SON
GFC	1.4	1.1	2.1	1.8
AK	1.4	1.2	2.8	1.7
GAS	1.4	1.0	2.1	1.7
EM	1.6	1.1	2.2	1.5
EM/G	1.5	1.0	2.1	1.6

The climate simulations for Bulgaria region though should represent adequately not only the annual mean values but also the seasonal cycle of meteorological elements. That is why the evaluation of model results is done also separately for different seasons (Table 2, 3, 4, 5). In winter the schemes show warm bias in temperature ($0.5 - 1^{\circ}\text{C}$) and in autumn - cold bias ($1 - 1.5^{\circ}\text{C}$) (Table 2). In spring and summer GAS, GFC and EM/G underestimate the temperature, while AK and EM overestimate it. The best results are obtained using GAS and EM/G schemes in spring period with values of $\sim 1^{\circ}\text{C}$ (Table 3). The worst results for temperature are obtained in summer by AK (2.8°C RMSE). Overall GAS and GFC show the best results in temperature except for autumn season where the RMSE for EM is the smallest (1.5°C error).

Table 4. Seasonal mean precipitation in mm/month (RegCM4, CRU) and BIAS for the territory of Bulgaria for 5 convective schemes

Prec.	Reg4				BIAS			
	DJF	MAM	JJA	SON	DJF	MAM	JJA	SON
GFC	70	69	39	38	19	22	-7	-13
AK	76	59	17	42	24	11	-29	-9
GAS	71	62	33	37	20	14	-13	-14
EM	75	74	48	40	23	27	2	-10
EM/G	80	65	40	54	28	17	-6	2
CRU	52	49	46					

Table 5. Root mean square error (RMSE) of seasonal precipitation [mm/month] for the territory of Bulgaria for 5 convective schemes

Prec.	RMSE			
	DJF	MAM	JJA	SON
GFC	38	47	38	34
AK	40	40	39	32
GAS	39	41	32	34
EM	42	47	34	32
EM/G	49	43	38	49

Regarding the precipitation, all schemes give wet bias in winter and spring and dry bias in summer and autumn (Table 4). The only exception is EM run which shows wet bias in summer and EM/G run-wet bias in autumn. The GAS scheme simulation shows again smallest RMSE (Table 5), especially during the summer season (32 mm/month) but actually, the results with other schemes are not so different. All schemes give greatest errors in spring periods.

Overall, the model overestimates the winter (DJF) and spring (MAM) precipitation and winter (DJF) temperatures and underestimates the summer (JJA) and autumn (SON) precipitations and temperatures. The best performance is given by GAS scheme, although GFC results are similar. Thus we conclude that the best simulation for the territory of Bulgaria with smallest error gives the experiment with Grell convective scheme and with Arakawa-Schubert closure.

Some of the results, summarized in the tables, are shown on 4 spatial maps comparing monthly mean temperatures and precipitations in the model (RegCM4) and measurements (CRU) for each season: DJF (winter), MAM (spring), JJA (summer) and SON (autumn) using only GAS convective scheme which is expected to gives the best simulation performance, as described above.

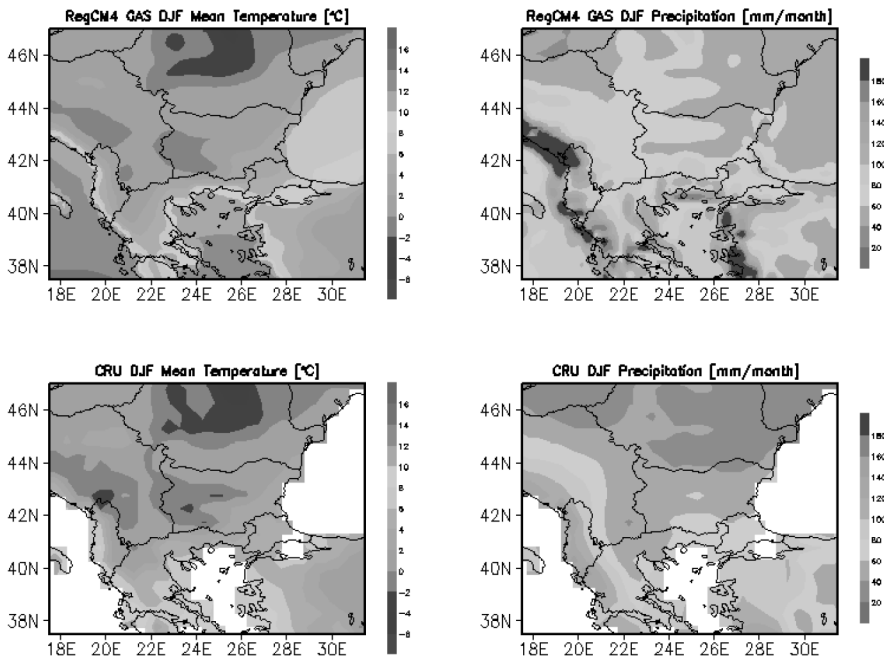


Fig. 4. Mean temperature [°C] and precipitation [mm/month] for DJF season from the model simulations with GAS scheme compared to the reference CRU TS3.20 data

In winter (Fig. 4) both model and measurements show the low temperature values in the high mountain areas and high – along the sea. The maximum model value is over the Mediterranean Sea. As for the precipitation, the high values are in the southwestern part of the model area (coasts of the Adriatic Sea) where in fact the simulations overestimate the precipitation. For the territory of Bulgaria the model precipitation exceeds the observed CRU precipitation.

In spring (Fig. 5) the mean MAM temperatures in the model and CRU data indicates the warm Mediterranean coastal zone and the cold high mountain areas. The horizontal map patterns match well over Bulgaria, especially in Northern Bulgaria. In fact, for the temperature this is the season with smallest error comparing to the other 3 seasons. On the contrary, when looking at the precipitation distribution, the horizontal correlation is not so good: the maximum rainfall is in the high mountain regions as expected, but in general the model overestimates precipitation over land and underestimates it in the coastal areas.

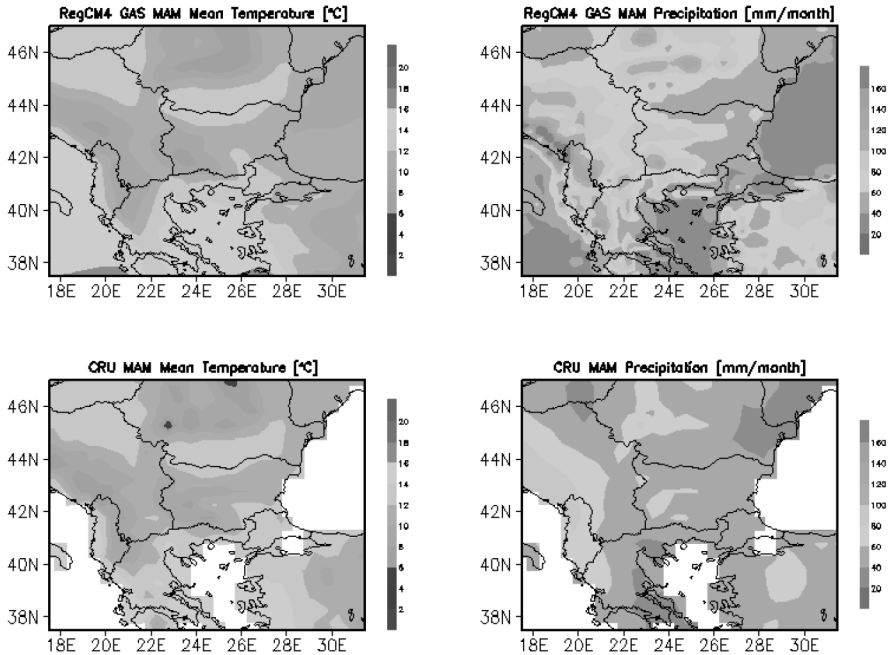


Fig. 5. Mean temperature [°C] and precipitation [mm/month] for MAM season from the model simulations with GAS scheme compared to the reference CRU TS3.20 data

In summer (Fig. 6) there is a good agreement between temperature horizontal map from model and measurement. Simulations slightly overestimate the tem-

perature in north Bulgaria and underestimate it over south part of studied domain. Looking at the average monthly amount of CRU precipitation, the model overestimates it over land and underestimates it in regions close to the sea.

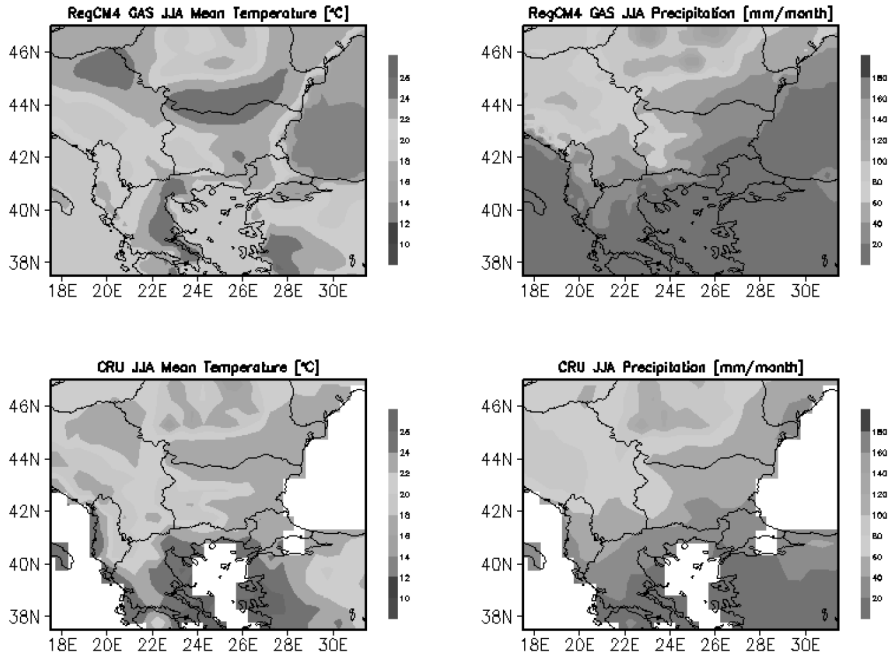


Fig. 6. Mean temperature [°C] and precipitation [mm/month] for JJA season from the model simulations with GAS scheme compared to the reference CRU TS3.20 data

Finally in autumn (Fig. 7) again we see good agreements with CRU data. For Bulgaria model is colder, in contrast to the winter. The maximum precipitation occurs over the east coast of the Adriatic Sea. For Bulgaria the model gives less rainfall in eastern and more rainfall in western Bulgaria when compared to the observations.

From these estimates one could conclude that the model show different behavior in different seasons when comparing to the real data. In spring and summer the simulated temperature maps match well the measurements. However, the precipitation in spring season is simulated worse than in winter and summer.

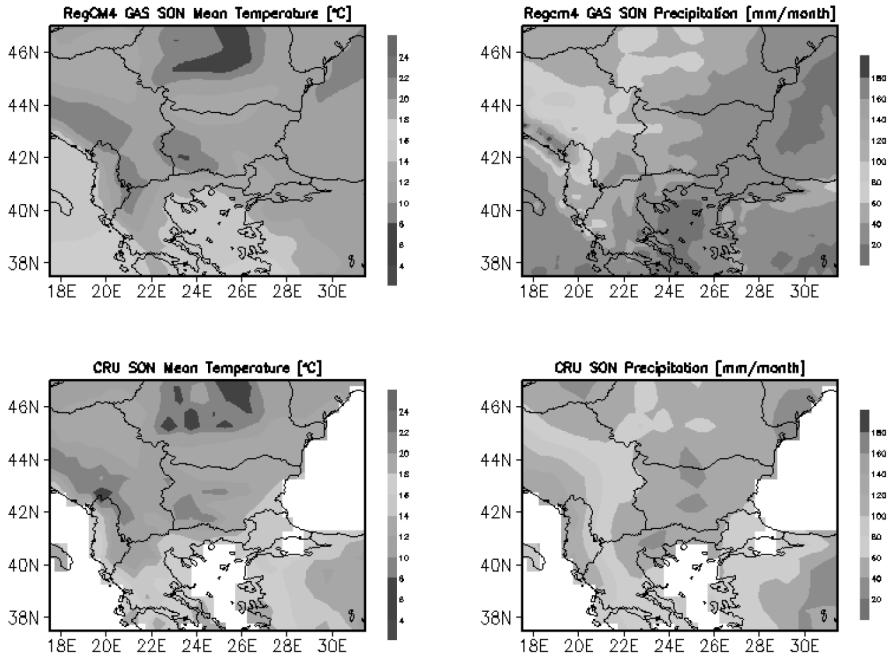


Fig. 7. Mean temperature [$^{\circ}\text{C}$] and precipitation [mm/month] for SON season from the model simulations with GAS scheme compared to the reference CRU TS3.20 data

The region of Balkan Peninsula is a climate transition zone where climate is formed by two main factors: Mediterranean influence, characterized by mild and wet winter and dry summer; and continental influence which leads to dry and cold winter and rainy spring. Following the described above one might conclude, that the underestimated annual amplitude of temperature and overestimated winter precipitation indicate that the climate, represented by the model, shows less continental characteristics and is more influenced by the Mediterranean Sea.

4. INTERANNUAL AND SEASONAL VARIATIONS OF TEMPERATURE AND PRECIPITATION

In this section we check the model capabilities to capture the seasonal and inter-annual variations of the elements. The model simulations with GAS scheme and reference data are compared as area averaged for Bulgaria values. Fig. 8 and 10 present the seasonal and inter-annual variations of temperature, while Fig. 9 and Fig. 11 – same for the precipitation. Fig. 8 clearly indicates a good agreement between the seasonal variations of CRU and RegCM4 temperature. A slight

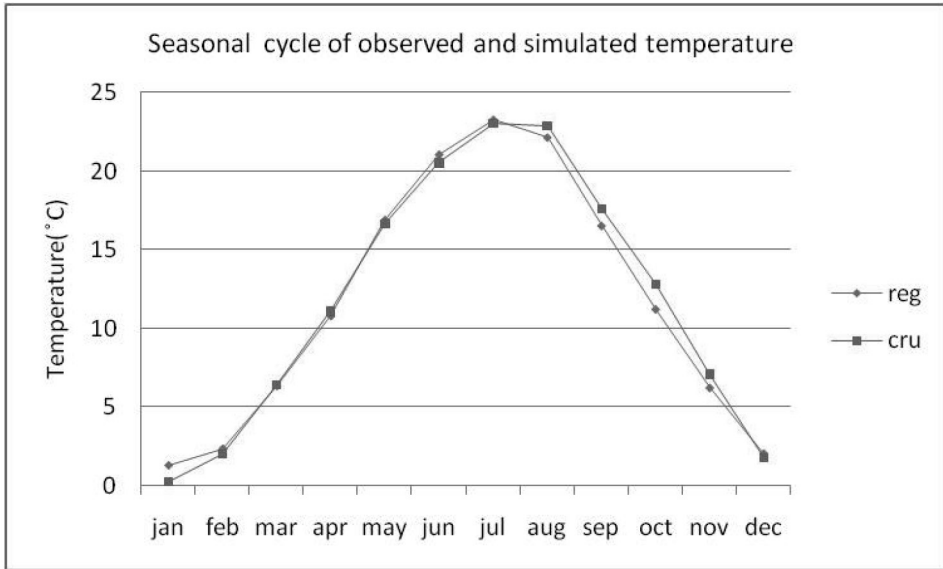


Fig. 8. Seasonal variations of temperature [°C] in the simulation with GAS scheme

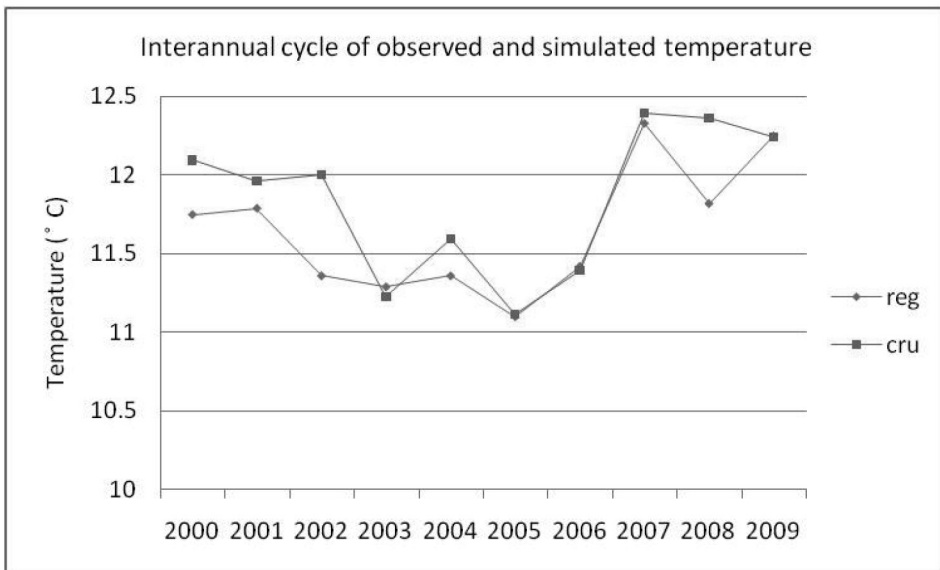


Fig. 9. Inter-annual variations of temperature [°C] in the simulations with GAS scheme

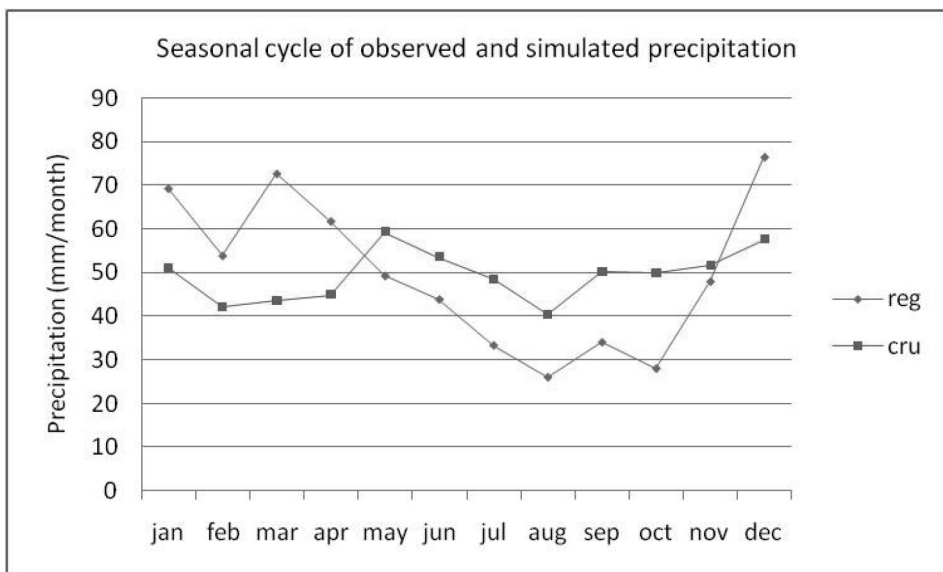


Fig. 10. Seasonal variations of precipitation [mm/month] in the simulations with GAS scheme

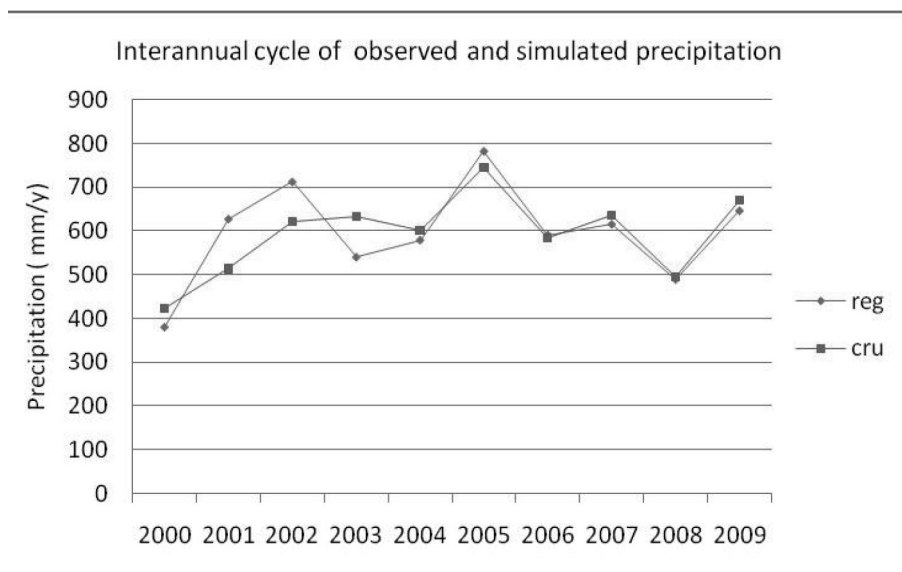


Fig. 11. Inter-annual variation of precipitation [mm/year] in the simulation with GAS scheme

discrepancy is found in the autumn and summer, but overall the correlation coefficient is high 0.99 (Table 6). On the contrary, for the precipitation model results differ from the CRU data (Fig. 10), the correlation coefficient is low 0.20 (Table 6). In the inter-annual variations of temperature (Fig. 9) the largest differences between CRU and RegCM4 are observed in 2002 and 2008. Nevertheless, the correlation coefficient (0.85) is quite high and indicates good agreement. Inter-annual variations of precipitation (Fig. 11) are well correlated to the CRU data – coefficient 0.83 (Table 6).

Table 6. Seasonal and inter-annual correlation coefficients (COR) between RegCM4 GAS and CRU TS3.20.

COR	Temp.	Prec.
Seasonal	0.99	0.20
Inter-annual	0.85	0.83

When looking only at annual mean temperature and precipitation one could miss the effects of opposite seasonal behavior during the years. For example, if the next winter is colder than the previous, but the summer is warmer, the annual temperature will not change. That is why, the inter-annual variations of seasonally averaged temperature and precipitation are also very interesting to be investigated. Table 7 shows correlation coefficients between simulated and observed temperature and precipitation averaged seasonally (DJF, MAM, JJA and SON) for each of the 10 years. Very good correlation is observed for the temperature in all seasons, especially in winter (0.97). For the precipitation, the agreement is rather good for winter, summer and autumn, but not in spring.

Table 7. Correlation coefficients (COR) between averaged RegCM4 GAS and CRU TS3.20 data for DJF, MAM, JJA and SON for 2000-2009.

Temp.	COR	Prec.	COR
DJF	0.97	DJF	0.83
MAM	0.83	MAM	0.37
JJA	0.84	JJA	0.67
SON	0.83	SON	0.89

From Table 6 and 7 we can conclude that in general the model RegCM4.3 forced with ERA-Interim meteorological reanalysis for the given area could be used in studies of the inter-annual cycle of temperature and precipitation and seasonal cycle of temperature. In regard to the seasonal variations of the rainfall, the credibility of the model results is questionable.

5. CONCLUSION

The limited area climate models are proven to be a very useful tool when simulating the present climate and its future projections. However, it is very important to choose the right initial parameters which tune best the model performance. In this study we have performed regional climate simulations with the climate model RegCM4.3 in the area of the Balkan peninsula (centered in Bulgaria). The comparison between model and observations data show that model is sensible to the choice of cumulus convection schemes and the most appropriate convective precipitation scheme over Bulgaria is Grell scheme with Arakawa-Schubert closure (GAS). The choice of this scheme leads to the smallest errors in simulating both for temperature and precipitation. The error in the simulations is 1.7 °C for the annual mean temperature and 467 mm/y for the annual accumulated precipitation. The further investigation separating the data by seasons reveals that the most part of the model error is caused by differences in summer months for the temperature and in spring – for the precipitation. Interesting result appears when we look at the inter-annual and seasonal variations of the area mean temperature and precipitation. The inter-annual variations are captured very well by the model (correlation coefficient 0.99 for temperature and 0.83 for the precipitation) but in regard to the seasonal cycle, the precipitations are not adequately represented. The conclusion is that for this given region the described configuration of the climate model could be used in studies of the inter-annual cycle of temperature and precipitation and seasonal cycle of temperature, while for the seasonal precipitation one can expect errors especially during the cold part of the year.

REFERENCES

- [1] Machenhauer, B., Windelband, M., Botzet, M, Christensen, J., Deque, M., Jones, R., Ruti, P. and Visconti, G. In: *Max-Planck Institute fur Meteorology Report*, 1998, 275.
- [2] Van der Linden, P. and J.F.B. Mitchell (eds.): Summary of research and results from the ENSEMBLES project. Met Office Hadley Centre, UK, 2009.
- [3] Giorgi, F, Coppola, E, Solmon, F, Mariotti, L et al. *Clim. Res.*, 2012, **52**, 7.
- [4] Elguindi, N, Bi X., Giorgi, F., Nagarajan, B., Pal, J., Solmon, F., Rauscher, S., Zakey, A. and Giuliani, G. RegCM User Manual Version 4.3, Trieste, 2011.
- [5] Loveland, T. R., Merchant, J. W., Ohlen, D. O., and Brown, J. F. *Photogrammetric Engineer. Remote Sens.*, 1991, **57**, 1453.
- [6] Kiehl, J. T., J. J. Hack, G. B. Bonan, B. A. Boville, B. P. Breigleb, D. Williamson, and P. Rasch. In: *Tech. Rep. NCAR/TN-420+STR*, 1996.
- [7] Grell, G. A., J. Dudhia, and D. R. Stauffer. In: *Tech. Rep. TN-398+STR, NCAR*, Boulder, Colorado, p. 121, 1994.
- [8] Dickinson, R. E., A. Henderson-Sellers, and P. J. Kennedy. In: *Tech. rep., National Center for Atmospheric Research*, 1993.
- [9] Holtslag, A. A. M., E. I. F. de Bruijn, and H.-L. Pan. *Mon. Wea. Rev.*, 1990, **118**, 1561.

- [10] Pal, J. S., E. E. Small, and E. A. B. Eltahir. *J. Geophys. Res.-Atmospheres*, 2000, **105(D24)**, 29,579.
- [11] Grell, G. *Mon. Wea. Rev.*, 1993, **121**, 764.
- [12] Arakawa, Akio, Schubert, W. H. *Part I. J. Atmos. Sci.*, 1974, **31**, 674.
- [13] Fritsch, J. M., and C. F. Chappell. *Part I: Convective parameterization, J. Atmos. Sci.*, 1980, **37**, 1722.
- [14] Anthes, R. A. *Mon. Wea. Rev.*, 1977, **105**, 270.
- [15] Emanuel, K. A. *J. Atmos. Sci.*, 1991, **48(21)**, 2313.
- [16] Reynolds, R.W., N.A. Rayner, T.M. Smith, D.C. Stokes, and W. Wang. *J. Climate*, 2002, **15**, 1609.
- [17] Mitchell and Jones. *Int. J. Climatology*, 2005, **25**, 693, Doi: 10.1002/joc.1181.
- [18] Anthes R.A., Kuo Y.-H., Hsie E.-Y., Low-Nam S. and Bettge T.W. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 1989, **115**, 763.

Received: 13.02.2014

Referrer: Head Assist. Prof. Milen Tsekov

ДИАГНОСТИКА НА МЪГЛИТЕ В СОФИЯ ЗА ПЕРИОДА 1992–2012 ГОДИНА

АНАСТАСИЯ СТОЙЧЕВА^{1,2}, СТИЛИЯН ЕВТИМОВ²

¹ *Национален институт по метеорология и хидрология, БАН*
² *Катедра „Метеорология и геофизика“, Физически факултет,
Софийски университет “Св. Климент Охридски”*

*Анастасия Стойчева, Стилиан Евтимов. ДИАГНОСТИКА НА МЪГЛИТЕ В СОФИЯ
ЗА ПЕРИОДА 1992–2012 ГОДИНА*

Статистически са диагностицирани мъглите в метеорологичната станция София, Младост, през периода 1992–2012 г. Данните са от стандартните сводки за метеорологичните наблюдения в основните и междинните синоптични срокове. Като статистическа единица е използван 3-часовият интервал на дискретизация на синоптичните наблюдения. Анализирани са междугодишните вариации на месечните честоти на регистрацията на мъгла. Сезонният и зимният денонощен ход на мъглите също е дискутиран. Регистрациите на мъгла са класифицирани по четири факторни променливи: категоризирани хоризонтална и вертикална видимост, стадий на развитието и тип на мъглата, определени от синоптичните кодовете за явленията, характеризиращи времето, и категоризираната скорост на вятъра. Намерени са и разпределенията на температурата на въздуха, относителната влажност и атмосферното налягане по времето на една зимна мъгла.

Anastasiya Stoycheva, Stilian Evtimov. DIAGNOSTICS OF SOFIA FOGS FOR 1992–2012 PERIOD

The fogs at meteorological station Sofia, Mladost for 1992–2012 period are statistically diagnosed. The data are from main and intermediate synoptic reports. The 3-hourly interval is used as sample units. The interannual variability of the monthly fog frequencies is analyzed. Both seasonal and winter diurnal cycles as well as the duration of the fogs are discussed. The observations of the fog are classified over four multilevel categorical variables. These variables are: the categorized horizontal and vertical visibility, the fog phase and fog type extracted from SYNOP codes for the

За контакти: Стилиан Евтимов, Катедра „Метеорология и геофизика“, Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. Джеймс Баучър 5, 1164 София, тел.: +359 2 8161 413, E-mail: evtimov@phys.uni-sofia.bg.

present weather state and the categorized wind speed. The distributions of air temperature, relative humidity and atmospheric pressure during a winter fog are obtained.

Keywords: regional climate, statistics, fog, Sofia

PACS numbers: 92.60.Ry

1. УВОД

Мъглата представлява система от уравниесени във въздуха водни капки или ледени кристали, редуциращи видимостта до разстояния един километър. По-систематичното изучаване на мъглата може да се отнесе към началото на XX век. Willett [1], обобщавайки по-ранните работи на Körpen [2, 3], Taylor [4] и Georgii [5], обосновава съвременното разбиране за мъглата като многофакторен метеорологичен процес. Roach et al. [6] демонстрират ефективността на детайлните приземни наблюдения при анализа на радиационните мъгли. Тази ефективност се потвърждава и от изследванията на Tardif and Rasmussen [7], Hansen et al. [8], Нуваринен et al. [9] върху формирането и прогнозирането на различните видове мъгла.

В България систематичното изследване на мъглата видимо започва с работата на Стефанов [10] за влиянието на синоптичната обстановка върху хоризонталната видимост. Отново върху видимостта, но със статистическо-климатична насоченост, е работата на Костова [11]. Анализирайки пространствено-времето разпределение на ниската облачност в България, Събев и Танев [12] акцентират върху преимущественото образуване на приземните мъгли в утринните часове на сезона октомври-март. Мартинов [13] изследва синоптичните условия за образуване, сезонния и денонощния ход и типизацията на мъглите по българския участък от р. Дунав. Климатичният режим на мъглата над летище София е изследван от Годев и Корчев [14], които предлагат и статистически метод за нейното прогнозиране. Особеностите на облачността над Софийското поле са разгледани от Мартинов и Габракова [15], а температурният режим – от Мартинов и Богачев [16]. Трябва да се отбележи, че тези изследвания са за периоди до около края на 70-те години на миналия век. Наред с Пловдив и Плевен, Latinov et al. [17] разглеждат специфичните особености за появата на мъгла и в София през последното тримесечие на 2004 г.

В настоящата работа се анализират мъглите в София през периода 1992–2012 г. Нашият анализ се базира на данните от приземните метеорологични наблюдения в основните и междинните срокове от синоптична станция София, Младост. Използваният подход е статистически, като целта е диагностика на регистрираните мъгли през изследвания период. По-конкретно в работата се анализират междугодишните изменения, сезонният и денонощ-

ният ход на мъглите и тяхната продължителност. Регистрациите на мъгла в София се класифицират по 4 факторни променливи, свързани с хоризонталната и вертикалната видимост, текущото състояние на мъглата и скоростта на вятъра. Разглеждат се и разпределенията на температурата на въздуха, влажността и атмосферното налягане при наличието на мъгла.

Обикновено в климатичните изследвания на мъглите се използва броят на дните с регистрирана мъгла [18, 19] и на тази основа се оценяват евентуалните сезонни различия [7, 20]. Според нас един подобен подход води до преувеличаване на действителния дял на мъглите, тъй като те най-често са само през една, евентуално малка част от денонощието. Ето защо тук като основна статистическа единица се използва не денонощието, а отделният, 3-часов, период на дискретизация на синоптичните наблюдения.

Съдържанието на работа е, както следва. В раздел 2. се дава описание на използваните данни и тяхната предварителна обработка. Раздел 3. анализира времевите характеристики на мъглите, а именно, междугодишните им изменения, сезонния и зимния денонощен ход, а също и разпределението на продължителността на мъглите в София. В раздел 4. регистрациите на мъгла се класифицират по четирите факторни променливи: хоризонтална видимост, вертикална видимост, фаза на мъглата и вятър. Разпределенията на температурата, относителната влажност и налягането в момента на регистрацията на мъглата през периода ноември–февруари се диагностицират в раздел 5. Получените резултати се резюмират в заключението на работата

2. ДАННИТЕ И ТЯХНАТА ПРЕДВАРИТЕЛНА ОБРАБОТКА

Изходната информация за нашия анализ е от синоптична станция София, Младост (42°41'N, 23°19'E; 595 m), за периода 1992.01.01–2012.12.31 г. По-конкретно, това са декодираните телеграми в архива на НИМХ-БАН от метеорологичните наблюдения в основните 00, 06, 12 и 18 GMT и междинните 03, 09, 15 и 21 GMT синоптични срокове. От всяка 3-часова сводка ние изваждаме следните 12 променливи: година, месец, ден и час, температура, точка на оросяване, относителна влажност, атмосферно налягане, скорост и посока на вятъра и кодираната група за явленията, характеризиращи времето в момента на наблюденията. От тези данни се формира двумерният масив от 12 стълба, съответстващи на променливите, и 61368 реда, съответстващи на броя на многомерните синоптични наблюдения.

По-нататък ние провеждаме елементарен контрол на данните. За целта с помощта на квантилите от ред 0,999 за всяка от непрекъснатите променливи се отделят „подозрителните“ случаи, сравняват се със съседните наблюдения и при констатиране на несъответствия се коригират ръчно при очевидни

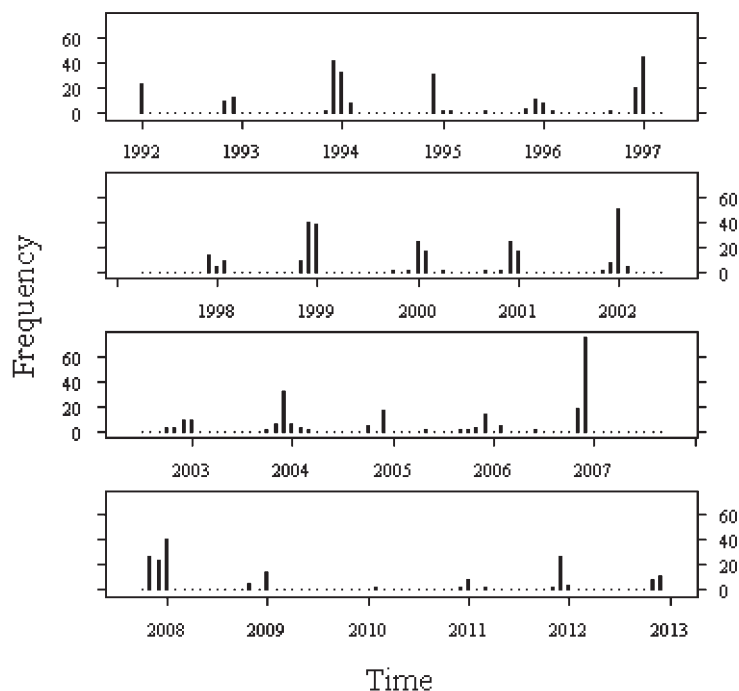
грешки или се заменят с линейните интерполации по съседните стойности. В почти 1% от редовете на първоначалния масив се констатират частични или цялостни пропуски в данните. Частичните и изолираните цялостни пропуски се възстановяват чрез линейна апроксимация по съседните сводки. Пропуските от повече от 3 последователни синоптични телеграми се индикират като липсващи.

Идентифицирането на случаите с мъгла се провежда по кодираната група за явленията, характеризиращи времето в момента на наблюденията, и хоризонталната видимост. Като начало ние определяме синоптичните срокове с видимост до 1000 m включително. Допълнителната редукция се прави по двуцифрените кодове, съответстващи на случаите на мъгла. Това са: 05 – мъгла; 10 – димка; 11 и 12 – приземна мъгла при станцията или в полезрението на височина, не повече от 2 m, съответно на ивици или, повече или по-малко, плътен слой; 40 – мъгла в околностите, като в последния час не е имало мъгла на станцията; 41 – мъгла на вълна; 42 – слаба мъгла, небето се вижда; 43 – слаба мъгла, небето не се вижда; 44 – мъгла без промяна, небето се вижда; 45 – мъгла без промяна, небето не се вижда; 46 – мъглата започва или се усилва, небето се вижда; 47 – мъглата започва или се усилва, небето не се вижда; 48 – мъгла с отлагане на скреж, небето се вижда; и 49 – мъгла с отлагане на скреж, небето не се вижда. В крайна сметка ние кодираме наблюденията в променливата за явленията, характеризиращи времето в две основни категории – без мъгла и с мъгла, като втората категория е с 14 нива, съответстващи на различните кодове за мъглата. С това се завършва и нашата предварителна обработка на данните.

3. ВРЕМЕВИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА МЪГЛИТЕ

През периода 1992.01–2012.12 г. в станция София имаме 916 регистрации на мъгла. Фиг. 1 представя времевия ред от месечните честоти на тези регистрации. Очевидно редицата е с ясно изразен годишен ход. Да обсъдим обаче първо междугодишните изменения. Както се вижда, броят на мъглите варира значително с годините. От 97 регистрирани случаи през 2006 г. той пада до 4 през 2010 г. Докато през първите две трети от разглеждания период се забелязва известна периодичност, а именно, максимумите на броя мъгли са средно през 2 години, то с изключение на 2011.12 г. след 2008.01 г. имаме едно, като цяло общото, намаляване на случаите с мъгла. В тази връзка ще отбележим следното. Преобладаващата част от изследванията върху многогодишните честоти на появата на мъгла констатират тенденцията за намаляване на честотата [21–23]. Наблюдават се, разбира се, и райони на повишаваща се честота [24] и това обикновено се свързва с увеличено

замърсяване на въздуха. У нас сравнително доскоро като основна причина за формирането на мъглата в София се смятаха постоянните източници на твърди частици, като например, изгарянето на въглища за битови нужди и ТЕЦ. На пръв поглед отбелязаното намаляване на броя на мъглите през последните години би могло да се свърже с намаляване на интензивността на източниците на кондензационни ядра в София. Ние обаче споделяме виждането, че междугодишните вариации в честотата на мъглите в София се определя, преди всичко, от преобладаващия характер на синоптичните процеси

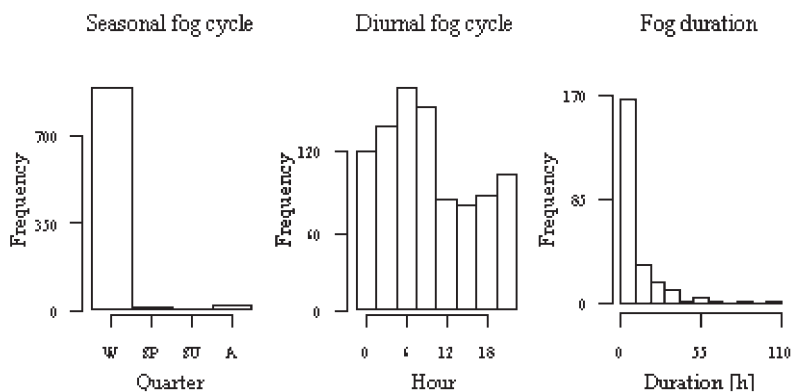


Фиг. 1. Времеви ред от месечните честоти на 3-часовите регистрации на мъгла в синоптичната станция София, Младост, през периода 1992.01–2012.12 г.

през съответната година. Да аргументираме това виждане на базата на разглежданите данни. Годишите 2006 и 2010 би трябвало да са с приблизително еднаква, евентуално по-ниска, интензивност на източниците на кондензационни ядра. Въпреки това 2006 е годината с най-много, а 2010 – с най-малко, случаи на регистрирана мъгла за последните две десетилетия. Това обстоятелство обаче получава своето обяснение, ако се отчете разликата в синоптичните условия. Зимата на 2006 г. е една от най-топлите, динамиката на синоптичните процеси е слаба и това естествено благоприятства образуването на мъгла. През зимата 2010–2011 г. над България преминават около

20 добре изразени центрове на ниско атмосферно налягане, динамиката на атмосферните процеси е голяма и естествено формирането и задържането на мъгла е силно ограничено.

Да се върнем към сезонния характер на мъглите в София. За по-убедителна демонстрация на сезонния характер на мъглите ние използваме не месечна, а сезонна статистика. За целта разделяме годината на 4 сезона. Условната зима (W) включва месеците ноември–февруари, пролетта (SP) – март–май, лятото (SU) – юни–август, и есента (A) – септември и октомври. Получените резултати са илюстрирани на лявата диаграма на фиг. 2. По хоризонталната ос са сезоните, а по вертикалата е броят на 3-часовите регистрации на мъгла през съответния сезон. Както се вижда, почти всички случаи с мъгла попадат в условната зима. Това са 890 или 97,2% от всички регистрации. Следва условната есен с 1,7%. През пролетта и лятото мъгли практически няма. Случаите са само 6 през пролетта и 4 през лятото за целия 21 годишен период. Този сезонен ход на мъглите е очакван с оглед на климата в София. Сезонът ноември-февруари се характеризира с дълги нощи, през които има условия за по-продължително радиационно изстиване. Ясното и тихо или почти тихо време благоприятства образуването на инверсии, а от там и формирането на мъгла. В умерените ширини, където е и София, инверсионни слоеве, водещи до формирането на мъгла през лятото



Фиг. 2. Сезонен ход, зимен денонощен ход и хистограма на продължителността на мъглите в синоптичната станция София, Младост

са рядкост. През пролетните и ранните есенни месеци динамиката на синоптичните процеси най-често е голяма и условията за образуване на мъгла са сравнително неблагоприятни.

Централната диаграма на фиг. 2 представя денонощния ход на случаите на мъгла в София през периода ноември–февруари. По хоризонталната ос са часовете на синоптични срокове по Гринуич, а по вертикалната ос – броят на

регистрациите на мъгла в съответния срок. Този зимен период е избран по две причини. Почти всички регистрирани мъгли са именно през него, а още и денонощният ход на температурата е практически еднакъв. Както се вижда, през условната зима 3-часовите регистрации на мъгла са с ясно изразен денонощен ход. Максимумът от 161 или 18% от регистрациите е в 06 GMT, а минимумът от 79 или 9% – в 15 GMT, след което случаите на мъгла започват монотонно да се увеличават. Трябва да се отбележи, че регистрациите в периода 12–15 GMT са главно от 3-часови интервали от по-продължителните, задържащи се няколко дни, мъгли, съпътствани с трудно разрушими зимни инверсии. Очевидно наблюдаваният денонощен ход на мъглите е свързан с климатични условия в София през студеното полугодие. Докато сутрин, непосредствено преди изгрев слънце, поради продължителното радиационно изстиване на въздуха през нощта условията за образуване на мъгла са най-благоприятни, то с напредването на деня слънчевата радиация се увеличава и в ранния следобед мъглите напълно или частично се разсейват.

Ние дефинираме продължителността на една мъгла като максималния брой последователни във времето синоптични срокове с регистрирана мъгла. В часове това е броят на регистрациите по 3. Дясната хистограма на фиг. 2 дава разпределението на продължителността на мъглите. Общо 916-те регистрации формират 238 мъгли с времетраене според приетата дефиниция от 3 h до 105 h. В интервала до 10 h епизодите са най-много – 167, те рязко намаляват до 32 в интервала 10–20 h, след това – до 17 и 11 в интервалите съответно 20–30 h и 30–40 h, за да се стабилизират по-нататък до единични бройки. Най-продължителната мъгла обхваща периода 2006.12.06, 06 GMT до 2006.12.10, 12 GMT, или общо 105 h. Следва мъглата от 2002.01.11, 00 GMT до 2002.01.14, 15 GMT с продължителност 90 h.

4. КЛАСИФИКАЦИЯ НА МЪГЛИТЕ

В този раздел ние класифицираме случаите на мъгла по 4 факторни променливи. Те са, както следва.

Първият фактор е *хоризонтална видимост*. Той е с 4 категории: видимост до 50 m – много гъста мъгла (Very dense), 50–200 m – гъста (Dense), 200–500 m – умерена (Moderate), и видимост в интервала 500–1000 m – слаба мъгла (Light).

Нивата на втория фактор – *вертикална видимост* – са 3. Плитката мъгла (Shallow) се определя от кодовете 10, 11 и 12, съответстващи на мъгла в слоя до височина не повече от 2 m (вж. раздел 2). Втората категория – небето се вижда (Sky visible) – съответства на кодовете 42, 44, 46 и 48; а третата категория – небето не се вижда (Sky invisible), – на кодове 43, 45, 47 и 49.

Третият фактор – *фаза на мъглата* – е с 5 категории. Първите 3 определят стадия на развитието на вълната. Те са съответно: слаба мъгла (Thinner) – кодове 42 и 43; мъгла без промяна (Unchanged) – кодове 44 и 45; и мъглата започва или се усилва (Thickening) – кодове 46 и 47. Другите две нива са мъгла с отлагане на скреж (Rime) – кодове 48 и 49, и една обобщена категория Mist от кодовете 10, 11 и 12.

Трябва да се отбележи, че случаите с код 05 и 41 не се срещат в данните, а с код 40 имаме само 2 наблюдения и те, като очевидни изключения, не са отчетени в статистиката. Последната факторна променлива – *вятър*, е свързана със скоростта на вятъра. При мъглите в София регистрираният вятър е до 3 m.s^{-1} . Ние категоризираме скоростта на вятъра в 2 нива – безветрие и слаб вятър при скорости $1\text{--}3 \text{ m.s}^{-1}$.

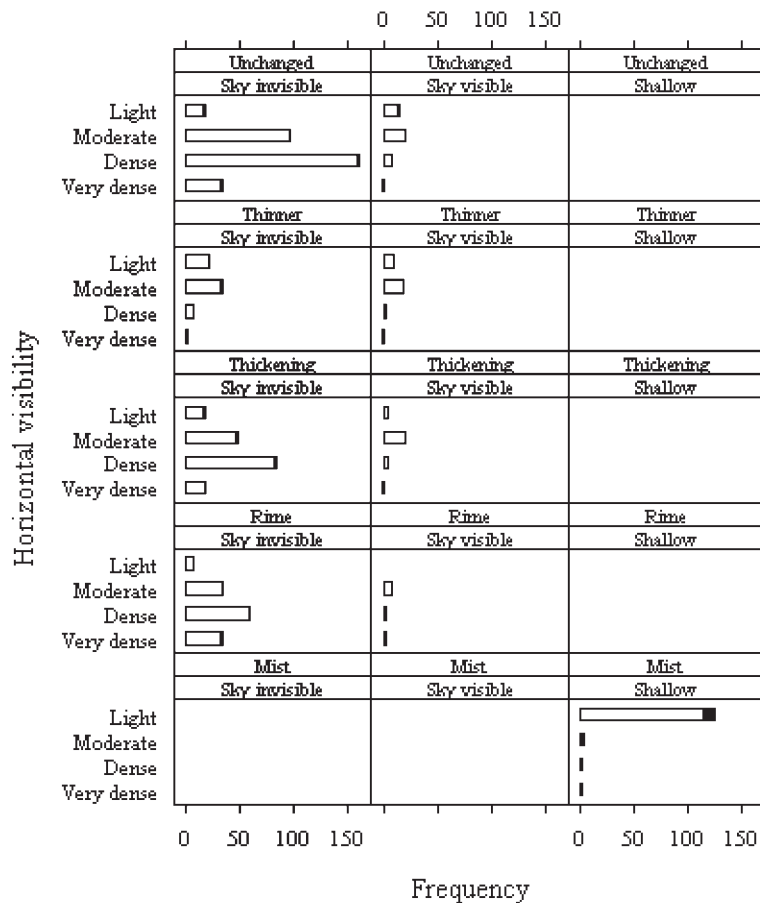
Фигура 3 представя класификацията на 3-часовите синоптични наблюдения на мъгла по описаните по-горе 4 факторни променливи.

Редовете на матрицата от клетките са 5-те категории на променливата *фаза на мъглата*, а колоните са 3-те нива на фактора *вертикална видимост*. По хоризонталната ос на всяка от клетките е честотата на случаите с мъгла, а по вертикалата са 4-те категории на факторната променлива *хоризонтална видимост*. Дължината на хоризонталните стълбове на натрупващите се диаграми дава съответната честота, като белият цвят означава безветрие, а черният – слаб вятър.

С най-голям абсолютен брой – 329, са регистрациите на гъста мъгла. Те, на практика почти всичките, попадат в клетките от първия стълб на фиг. 3 и както трябваше да се очаква, небето не се вижда. Преобладаващата част от гъстите мъгли са без видима промяна, а почти два пъти по-малко са започнали или се усилват. Докато гъстите мъгли с отлагане на скреж са относително малко, то броят на тези в стадии на разсейване е незначителен.

На второ място, с 278 регистрации, са случаите на умерена мъгла. При по-голямата част от тях небето не се вижда, но за разлика от гъстите мъгли сега в почти половината от случаите то се вижда. Разпределението на умерените мъгли по категориите на фактора *фаза на мъглата* е сравнително по-равномерно. Отново най-голям е броят на регистрациите без промяна, следват случаите на започнала или усилваща се мъгла и доста по-малко, но почти поравно, са регистрациите на разсейване и отлагане на скреж.

Абсолютният брой на случаите на слаба мъгла е 216. Както се вижда от фиг. 3, почти половината от регистрациите попадат в категорията плитка мъгла. Тази категория включва кодовете 10, 11 и 12, като в случая основен е приносът на димките с хоризонтална видимост 1000 m. В преобладаващата част от втората половина на слабите мъгли небето не се вижда, а броят на случаите, в които то се вижда, е незначителен. Що се отнася до фактора *фаза на мъглата*, то естествено димките попадат в обобщената категория Mist,



Фиг. 3. Класификация на честотите на 3-часови регистрации на мъгла в синоптичната станция София, Младост, по факторите хоризонтална видимост, вертикална видимост, фаза на мъглата и вятър

а останалите слаби мъгли основно и почти поравно се разпределят по категориите без промяна, започнала или усилваща се или разсейваща се мъгла. Относителният брой на случаите с отлагане на скреж е незначителен.

С най-малък абсолютен брой – 91, са регистрациите на много гъста мъгла. Естествено, почти във всички тези случаи небето не се вижда. Най-много и с почти равен брой са много гъстите мъгли без промяна или с отлагане на скреж. Доста по-малко са наскоро възникналите или усилващите се, а гъстите мъгли във фазата на разсейване са пренебрежимо малко.

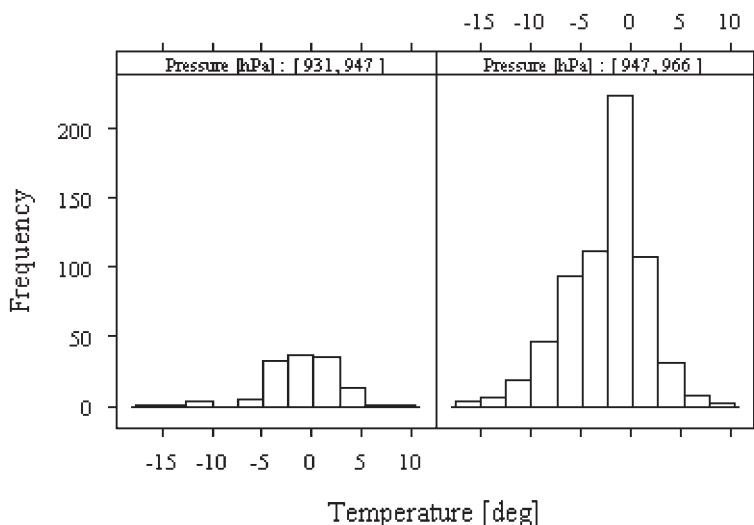
В края на този раздел ще се спрем и на факторната променлива *вятър*. На фиг. 3 двете категории на тази променлива бяха маркирани с бяло – безветрие, и черно – слаб вятър, запълване на стълбовете на натрупващите се

диаграми. Както се вижда, броят на регистрациите на мъгла със слаб вятър е незначителен. Точните числа са 891 безветрия и само 23, или около 2%, случая на слаб вятър. Разпределението по фактора *хоризонтална видимост* е, както следва: 7% (главно за сметка на димките) при слаба мъгла, 2% при много гъста и по около 1% при умерена и гъста мъгла. Може да се каже, че като цяло мъглите в София са при безветрие.

5. ТЕРМОДИНАМИЧНА ДИАГНОСТИКА НА МЪГЛИТЕ

В този раздел ще диагностицираме разпределенията на температурата, относителната влажност и налягането в момента на регистрация на една мъгла в София. Ние отново се ограничаваме само с условията зимен период ноември–февруари. Съображенията за това бяха изложени в раздел 3. От една страна, именно през този период са почти всички случаи на регистрирана мъгла, а от друга, през него денонощният ход на температурата и влажността са практически еднакви. Размахът на измерената температура в мъглите през зимния период е от $-16,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $9,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, на относителната влажност – от 65% до 100%, и на налягането – от 931 hPa до 966 hPa.

Фигура 4 представя хистограмите на разпределение на мъглите по тяхната температура. Лявата хистограма е при условие, че налягането е в интервала 931–947 hPa, а дясната в интервала 947–966 hPa, т.е. размахът на



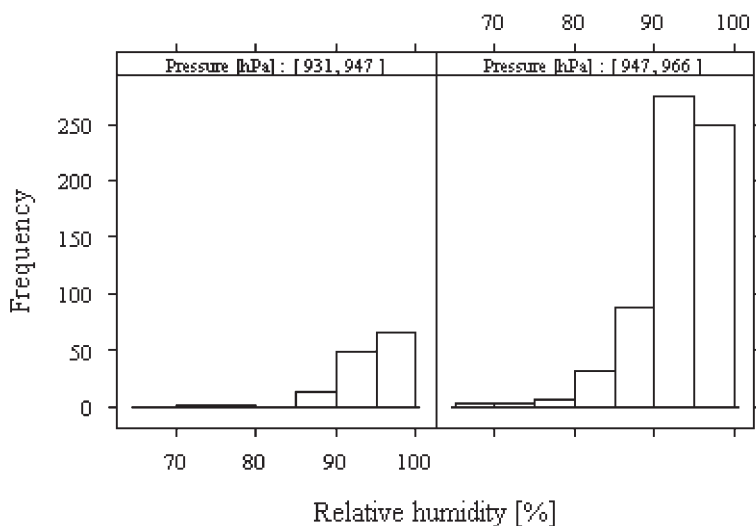
Фиг. 4. Разпределение на температурата в зимните мъгли в синоптичната станция София, Младост, за двата интервала на налягането 931–947 hPa и 947–966 hPa

налягането е разделен на две почти равни части. По хоризонталната ос на клетките е нанесена температурата в °С, по вертикалната ос – честотата.

Първото, което прави впечатление, е че броят на регистрациите на мъгла са асиметрично разпределени между двата интервала на налягането. При ниското налягане са само 17% от случаите и очевидно зимните мъгли в София са при по-високо атмосферно налягане. От фигурата се вижда, че независимо от налягането основният брой на регистрациите на зимните мъгли е в интервала от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, като максимумът от над 200 случая е в интервала $-2,5-0,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Фигура 5 представя хистограмите на разпределение на мъглите по тяхната относителна влажност. Лявата хистограма е отново при налягане в интервала 931–947 hPa, а дясната в интервала 947–966 hPa, но сега по хоризонталната ос е не температурата, а относителната влажност в проценти. Както можеше да се очаква, преобладаващият брой на наблюдения на мъгла е при високи относителни влажности – над 90%. Прави впечатление обаче, че докато при по-ниското налягане максимумът на честотата е в интервала 95–100%, то при по-високото налягане максимумът е в интервала 90–95%.

Да резюмираме: преобладаващите случаи на мъгла в София са при по-високо налягане и температури от $-5,0$ до $+5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. При по-ниското налягане относителната влажност е 95–100%, а при по-високото – 90–95%.



Фиг. 5. Разпределение на температурата в зимните мъгли в синоптичната станция София, Младост, за двата интервала на налягането 931–947 hPa и 947–966 hPa

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящата работа описва проведената статистическа диагностика на мъглите в София за периода 1992.01–2012.12 г. по данните от стандартните приземни наблюдения в основните и междинните синоптични срокове. Като основна статистическа единица бе приет 3-часовият интервал между две последователни синоптични наблюдения.

В раздел 3. бяха анализирани времевите характеристики на мъглите, а именно, междугодишните изменения, сезонният и зимният денонощен ход, а също и разпределението на продължителността на мъглите. Оказа се, че докато през първите две трети от разглеждания период месечните честоти на регистрациите на мъгла са с приблизителна цикличност около две години, то след 2008.01 г. тенденцията е на намаляване на случаите с мъгла. В тази връзка ние аргументирахме виждането, че междугодишните вариации на честотата на мъглите в София се определя преди всичко от преобладаващия характер на синоптичните процеси през съответната година. Проведеният анализ показва недвусмислено, че мъглите в София са с ясно изразен сезонен ход. Над 97% от всички регистрирани случаи на мъгла попадат в периода ноември–февруари. Мъглите през този период са също така и с добре изразен денонощен ход. Максимумът от 18% регистрации е в 06 GMT, а минимумът от 9% в 15 GMT. Що се отнася до продължителността на мъглите, то тя варира от 3 h до 105 h, като епизодите са най-много в интервала до 10 h, след което техният брой рязко намалява.

Раздел 4. класифицира регистрациите на мъгла по 4 факторни променливи. Факторът *хоризонтална видимост* включва 4 категории: слаба, умерена, гъста и много гъста мъгла. Факторът *вертикална видимост* е с 3 нива: плитка мъгла, небето се вижда и небето не се вижда. Факторът *фаза на мъглата* се състои от 5 категории: слаба мъгла, мъгла без промяна, мъглата започва или се усилва, мъгла с отлагане на скреж и обобщената категория Mist, включваща главно димките. При крос-табулацията на регистрациите на мъгла по четирите факторни променливи се очертаха следните особености. С най-голям абсолютен брой са случаите на гъста мъгла, при която небето не се вижда, и мъглата е без промяна или в по-малка степен започнала или усилваща се. Следва умерената мъгла, но при нея случаите, в които небето се вижда, се увеличават до почти половината и разпределението по категориите на фактора *фаза на мъглата* е сравнително по-равномерно в сравнение с гъстите мъгли. Почти половината от регистрациите на слаба мъгла се дължат на димките с видимост от 1000 m. В останалата половина броят на случаите, в които небето се вижда или имаме отлагане на скреж, е незначителен и те почти поравно се разпределят по категориите без промяна, започнала или усилваща се, или разсейваща се мъгла. Най-малко са

регистрациите на много гъстата мъгла, при която естествено почти винаги небето не се вижда. Най-много, с почти равен брой, са много гъстите мъгли без промяна или с отлагане на скреж. Що се отнася до вятъра, то броят на регистрациите на мъгла и слаб вятър е незначителен.

В раздел 5. ние диагностицирахме разпределенията на температурата, относителната влажност и налягането в момента на регистрацията на мъглите в София през зимния период ноември–февруари. Анализът показва, че преобладаващият брой мъгли са при сравнително по-високо налягане, температури от $-5,0$ °C до $+5,0$ °C и относителната влажност 95–100% при пониското и 90–95% при по-високото атмосферно налягане.

Накрая да очертаем и типичния профил на една регистрация на мъгла в София. Това е гъста или умерена мъгла през декември–януари, при която небето не се вижда. Температурата на въздуха е от $-5,0$ °C до $+5,0$ °C, относителната влажност е 90–95% и атмосферно налягане е в интервала 945–965 hPa. Типичната мъгла не се променя или е в стадия на започнала или усиляваща се мъгла.

Благодарности. Тази работа бе подкрепена с финансиране от EU Operational Program Human Resources Development Project No BG051PO001-3.3.06-0063 (Beneficiary NIMH – BAS).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Willett, H. C. *Monthly Weather Rev.*, 1928, **56**, 435.
- [2] Köppen, W. *Ann. der Hydrographie und Meritimen Meteorologie, Part I*, 1916, **44**(5), 233.
- [3] Köppen, W. *Ann. der Hydrographie und Meritimen Meteorologie, Part I*, 1917, **45**(10), 401.
- [4] Taylor, G. I. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1917, **125**, 529.
- [5] Georgii, W. *Annalen der Hydrographie und meritimen Meteorologie*, 1920, **48**, 207.
- [6] Roach, W. T., R. Brown, R. Caughey, S. G. Garland, C. J. *Readings Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1976, **102**, 313.
- [7] Tardif, R. and R. M. Rasmussen. *J. Appl. Meteor. Climatol.*, 2007, **46**, 1141.
- [8] Hansen, B., I. Gulpepe, P. King, G. Toth, C. Mooney. *AMS Annual Meeting, 16th Conf. Appl. Climatology*, San Antonio, Texas, 14-18 January, 2007, CD.
- [9] Hyvarinen, O., J. Julkunen, and V. Nietosvaara. *Pure Appl. Geophys.*, 2007, **164**, 7/8.
- [10] Стефанов, Ст. *Труд. ИХМ*, 1959, **III**, 97.
- [11] Костова, Л. *Труд. ИХМ*, 1959, **III**, 115.
- [12] Събев, Л., Ат. Танев. *Известия на ГФИ, БАН*, 1970, **XVI**, 37.
- [13] Мартинов, М. *Известия на ИХМ, БАН*, 1974, **XXIII**, 203.
- [14] Годев, Н., Г. Корчев. *Хидрология и метеорология*, 1971, **XX**, 3, 19.
- [15] Мартинов, М., В. Габракова. *Хидрология и метеорология*, 1965, **3**, 15.
- [16] Мартинов, М., А. Богачев. *Хидрология и метеорология*, 1978, **XXVII**, 1, 32.
- [17] Latinov, L., A. Stoycheva, V. Katsarska. *Workshop Proc.*, 2005, COST **722**, 72.
- [18] Muraca, G., D. C. Maciver, H. Auld, N. Urquizo. *Proc. 2nd Internat. Conf. Fog and Fog Collection*, Newfoundland, 15-20 July 2001.
- [19] Peace, R. L. Jr. *Monthly Weather Rev.*, 1969, **97**, 116.
- [20] Hardwick, W. C. *Monthly Weather Rev.*, 1973, **101**, 763.

- [21] Hanesiak, J. M. and X. L. Wang. *J. Climate*, 2005, **18**, 3140.
- [22] Forthun, G. M., M. B. Johnson, W. G. Schmitz, J. Blume and R. J. Caldwell. *Phys. Geography*, 2006, **27**, 206.
- [23] LaDochy, S. *Physical Geography*, 2005, **26**, 177.
- [24] Witiw, M. R. and J. A. Baars. *Proc. 14th Symp. Global Change and Climate Variations, Am. Meteor. Soc.*, 2003, CA.

Дата на постъпване: 17.02.2014 г.

Рецензент: гл.ас.д-р Венцислав Данчовски

ДИНАМИЧНА ПУКНАТИНОУСТОЙЧИВОСТ НА ВИСОКОВЪГЛЕРОДНИ СТОМАНИ

ТАТЯНА АВДЖИЕВА, РАДИНА ПЕТРОВА

*Катедра „Ядрена техника и ядрена енергетика“, Физически факултет,
Софийски университет „Св. Климент Охридски“*

*Татяна Авджиева, Радина Петрова. ДИНАМИЧНА ПУКНАТИНОУСТОЙЧИВОСТ
НА ВИСОКОВЪГЛЕРОДНИ СТОМАНИ*

В настоящата разработка се прави опит за определяне на динамичната пукнатиноустойчивост на материали с малка пластичност и жилавост, в случая – стомани с високо въглеродно съдържание. Практически това е необходимо за предварително осигуряване и гарантиране на висока пукнатиноустойчивост на изделия от стомани с висока твърдост и крехкост. За целта на изследване са подложени 3 вида инструментални стомани, които са в състояние на доставка и след уякчаваща термична обработка.

Tatyana Avdjieva, Radina Petrova. DYNAMIC CRACK TOUGHNESS OF HIGH CARBON STEELS

In this paper an attempt is made to determine the dynamic toughness of materials with low ductility and toughness - in this case steels with high carbon content. Practically, this is necessary to advance security and assurance of high crack toughness of steel with high hardness and brittleness. For the purpose of the study were subjected three types of tool steels, which are in a state of delivery and after strengthening heat treatment.

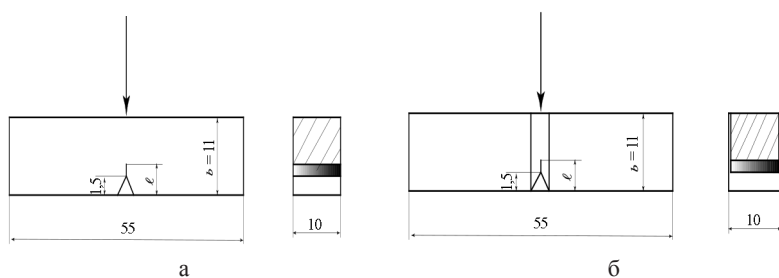
Keywords: dynamic toughness, high carbon steels, scanning electron microscopy fractography
PACS numbers: 61.72.Ff

За контакти: Татяна Авджиева, Катедра “Ядрена техника и ядрена енергетика”, Физически факултет, Софийски университет “Св. Климент Охридски”, бул. „Джеймс Баучър“ 5, София 1164, тел. +359 2 8161 603, E-mail: tavidjeva@phys.uni-sofia.bg

1. ВЪВЕДЕНИЕ

В последните години при изследванията на пукнатиноустойчивостта на материала започва да се определя основно коефициентът на интензивност на напрежения G_1 [1, 2]. При извършването на динамични изпитания задължително трябва да се спазва условието за плоско деформирано състояние. За формирането на това състояние по време на изпитанията се изразходва значителна енергия, което се съпътства и онагледява чрез липсата на странично деформиране на пробното тяло в напречно сечение. С други думи, след разрушаване в плоско деформирано състояние формата и размерите на напречното сечение на пробното тяло се запазват същите като изходните.

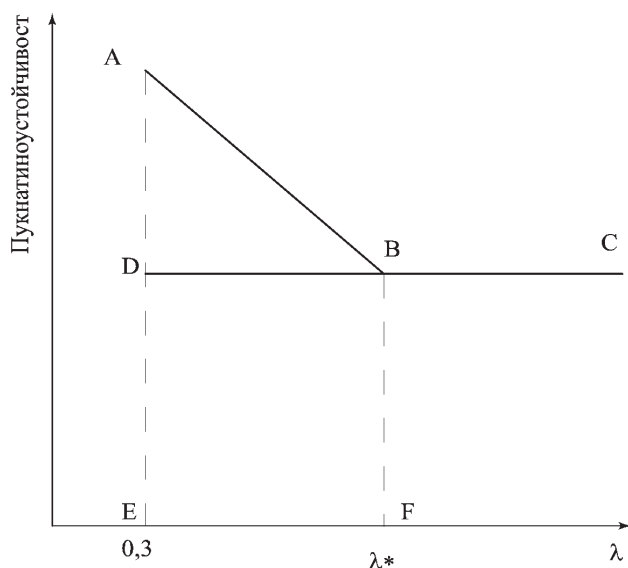
Причина за навлизането на този метод за определяне на пукнатиноустойчивостта на материала е много по-лесното и бързо получаване на резултати, отколкото при определянето на статичната и цикличната пукнатиноустойчивост, при което е необходима специална апаратура и много ресурси (енергия и време), за да бъде проведено изследването. При изпитанията на динамична пукнатиноустойчивост обаче трябва да се осигурява изпълнение на условието за плоско деформирано състояние, т.е. да не се образуват изкривявания (деформирания) на страничните стени на пробното тяло. В посочените литературни източници е показано, че изпълнението на условието за плоско деформирано състояние по време на динамичното натоварване става възможно за сметка на увеличаването на дължината на изходната уморна пукнатина, а така също и за сметка на нанасянето на два допълнителни странични надреза (концентратори на напрежение) със същата дълбочина (фиг. 1б), както на основния надрез (фиг. 1а).



Фиг. 1. Пробни тела за изпитване на триточково огъване

За определяне на динамичната пукнатиноустойчивост се изпитват два вида пробни тела – с един надрез (концентратор на напрежения) и друго, с два допълнителни странични надреза. При това пукнатиноустойчивостта на материала зависи от параметъра $\lambda = l/b$. Резултатите от изследванията се нанасят на диаграма (фиг. 2) [1]. На линията ABC на диаграмата (фиг. 2) са

нанесени стойностите на K_{cV} , получени при изпитването на пробно тяло с един надрез. На хоризонталната линия са показани стойностите на пукнатиноустойчивостта на пробно тяло с два странични надреза. Тези стойности, както се вижда от диаграмата, не зависят от параметъра λ , т.е. от дължината на предварително зародената пукнатина, и може да се считат за стойност на динамичната пукнатиноустойчивост G_{IC} . Именно това е пукнатиноустойчивостта на материала в плоскодеформирано състояние.



Фиг. 2. Диаграма на динамична пукнатиноустойчивост [1]

2. МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Химичният състав на стоманите е посочен в табл. 1.

Таблица 1. Химичен състав на използвания материал [wt. %]

Материал	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ni	W	Co
1,2343 (4X5MФC)	0,36	0,90	0,30	0,03	0,03	4,80	1,10	0,25			
R6M5	0,82	0,50	0,60	0,03	0,03	3,80	4,80	1,70	0,40	5,50	0,50
1,2083 (X12M)	0,38	1	1	0,03	0,03	12,50					

От изследваните стомани са изработени два вида пробни тела (фиг. 2а, б). Първият вид е пробно тяло за изпитване на триточково огъване с едностранен V-образен надрез и предварително зародена пукнатина. Общата дължина на надреза и пукнатината е $l = 3,5 \text{ mm}$. Във втория вид пробно тяло са изработени още два допълнителни странични надреза с дълбочина 1 mm , чрез които по време на изпитанията се гарантира условието за плоско деформирано състояние.

Половината от пробните тела са подложени на закаляване и последващо отвярщане при режими, съответстващи на химичния състав на стоманите. Останалите пробни тела са изпитвани в състояние на доставка (нормализирано състояние).

Твърдостта на изпитваните материали (HRC) е определяна по стандартен начин на твърдомери „Бринел и Роквел“. Енергията на разрушаване (A_p) е отчитана при ударно огъване (три точково огъване) на чук на Шарпи.

Металографският анализ е направен върху предварително подготвени шлифове след проявяване с 3% азотна киселина съгласно стандарти E3-95 Preparation of Metallographic Specimens, E407-93 Micro etching Metals and Alloys. Анализите са извършени на чешки електронен микроскоп Луга, Tescan, с Quantax EDS детектор – Bruker, при различни увеличения. В съответен режим на микроскопа е направен и количествен анализ на състава на отделните фази (фазови съставящи) в материала, както и фрактографско изследване на разрушените повърхности на пробните тела.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

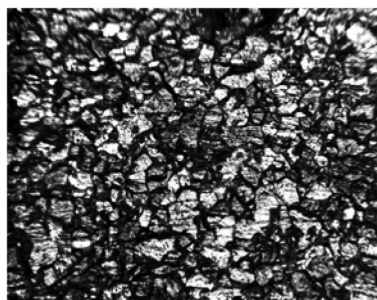
Резултатите от механичните изпитвания са посочени в табл. 2.

Таблица 2. Механични свойства на изпитваните материали

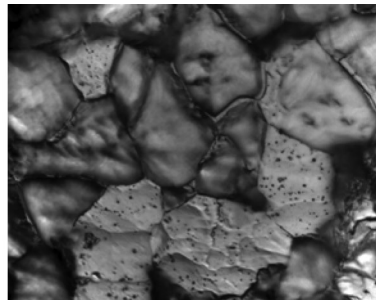
Стомана	Нормализация			Закаляване и отвярщане			
	HRC	K_{cV2} J.s ⁻²	G_{IC2} J.s ⁻²	Отвярщане	HRC	K_{cV2} J.s ⁻²	G_{IC2} J.s ⁻²
P6M5	-	250	71		66	52	26
1.2343 (4X5MФС)	8	110	76	550 °C	36,5	95	140
1.2083 (X12M)	22,5	8	7	200 °C	56	8	7,3

Твърдостта на материала в изходно състояние (на доставка след нормализация) е разбираемо ниска. След термична обработка рапидната стомана

Р6М5 е с максимална твърдост, което се дължи на наличието на волфрамови карбиди в структурата. Видима разлика в стойностите на якостта на удар (K_{cV}) и на динамичната пукнатинуоустойчивост (G_{IC}) се наблюдава при стоманите в състояние на доставка. Максимална якост на удар проявява стоманата Р6М5 (250 J.s^{-2}), където твърдостта е изключително ниска, съответстваща на микроструктурата на стоманата – легиран ферит и карбиди (фиг. 3а) от типа M_6C със сложен състав, разпределени в по-голямото си количество във ферита. Наблюдават се отделни зърна, чисти от карбиди, но с множество карбиди, разпределени по границата на зърната на ферита (фиг. 3б). В същото време динамичната якост на този материал е значително ниска – 71 J.s^{-2} . Това би могло да се обясни с голямото количество енергия, която е изразходвана за деформиране на напречното сечение на пробното тяло. Фрактографското изследване показва изключителната пластичност на материала (фиг. 4а) – силно деформиране на напречното сечение на пробното тяло, което се потвърждава от структурата на повърхността на разрушаване, наличие на множество окръглени плоски ямки, равномерно разположени по цялото сечение (фиг. 5а). След закаляване деформирането на напречното сечение на пробното тяло е по-слабо и самата якост на удар е по-ниска – 52 J.s^{-2} . Отново се наблюдават ямки, които са по-малко на брой, като размерът им съответства на големината на кристалните зърна. Забелязва се транскристално разрушаване през зърната с отделени карбиди по границите (фиг. 5б).

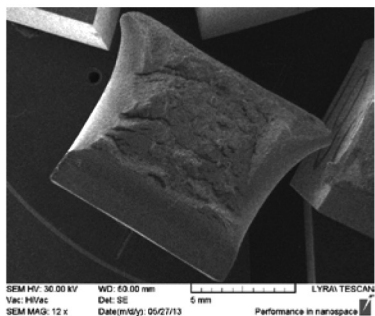


а × 200

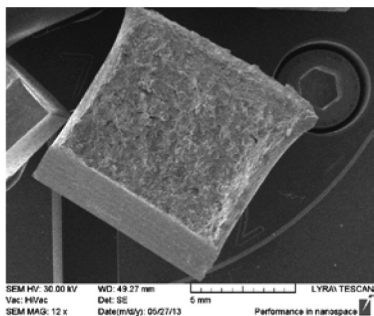


б × 6000

Фиг. 3. Структура на стомана Р6М5 в състояние на доставка

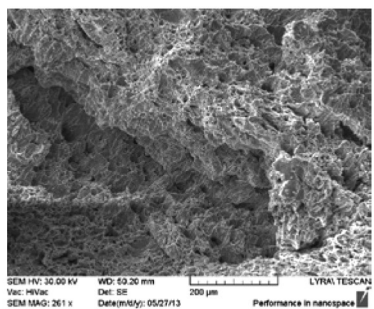


а

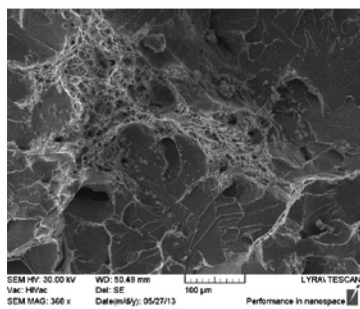


б

Фиг. 4. Ломове на стомана Р6М5 с 1 надрез след нормализация (а) и следзакаляване и отвърщане (б)

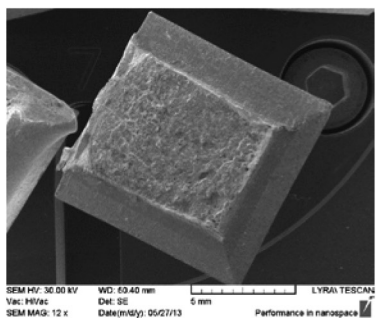


а

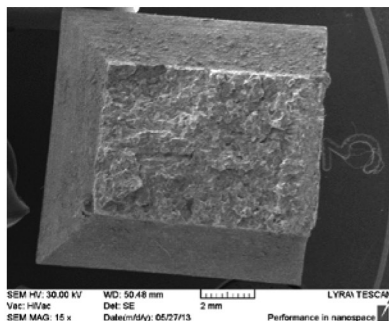


б

Фиг. 5. Повърхност на разрушаване на стомана Р6М5 с един надрез след нормализация (а) и след закаляване и отвърщане (б)



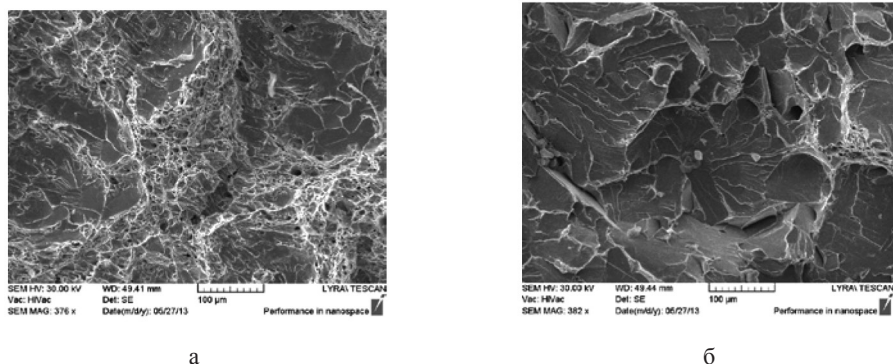
а



б

Фиг. 6. Ломове на стомана Р6М5 с 3 странични надреза след нормализация (а) и след закаляване и отвърщане (б)

Динамичната пукнатиноустойчивост на стомана Р6М5 в състояние на доставка е висока – 71 J.s^{-2} , но след закаляване и отвърщане намалява значително – 26 J.s^{-2} , което се обяснява с превръщането на устенита в мартензит. В ломовете с 3 надреза не се забелязва деформиране на повърхнината (фиг. 6).

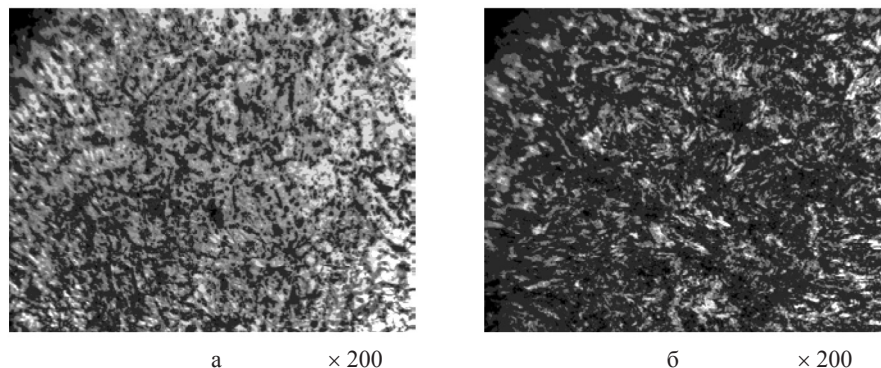


Фиг. 7. Повърхност на разрушаване на стомана Р6М5 с три надреза след нормализация (а) и след закаляване и отвърщане (б)

След нормализация повърхността на лома на материала е с гребенна структура, с наличието на малки ямки по „хребета“ на „гребените“ (фиг. 7а). След закаляване и отвърщане структурата на повърхността на лома е с малки вълнисти „гребени“ и множество „езици“ (фиг. 7б). В дъното на ямките се установява наличието на отделени малки волфрамови карбиди, обединени в групи, което е и причина за намаляване на пластичността на метала. Особено ясно се наблюдават елементите на крехката структура на фиг. 7б. Разрушаването е протекло през кристалните зърна.

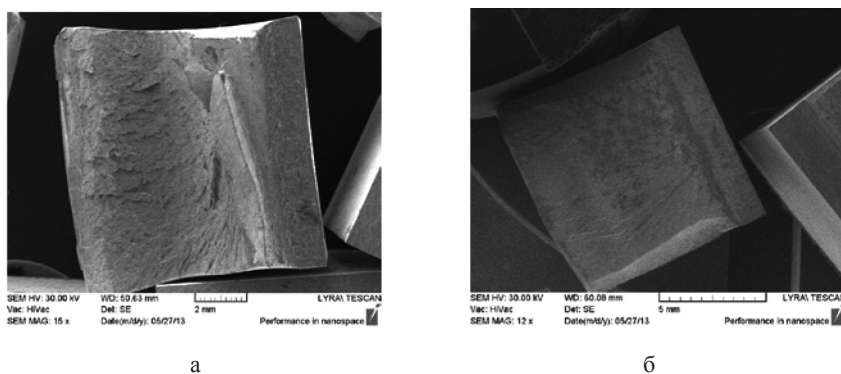
Стомана 4Х5МФС се използва за изработване на щампи за гореща деформация. Тя трябва да е с висока топлоустойчивост и жилавост. Поради по-ниското от обичайното за инструменталните стомани въглеродно съдържание ($C < 7\%$) – 4% въглерод, може да работи при високи ударни натоварвания. На легирането с хром, молибден, ванадий и силиций се дължат високите механични свойства (табл. 1). Ванадият от своя страна създава висока устойчивост срещу прегряване при високи температури.

Структурата в отгрято състояние (на доставка) е зърнест перлит, като твърдостта е 197–240 НВ. В това състояние стоманата не е чувствителна към наличието на флокени и е с много дребно зърно (фиг. 8а). В структурата след закаляване се наблюдават аустенит, мартензит, цементит, големи карбиди от типа M_{23}C_6 и няколко карбиди с по-малки размери от типа МС (фиг. 8б). Структурата е дребнозърнеста с равномерно разпределени карбиди.



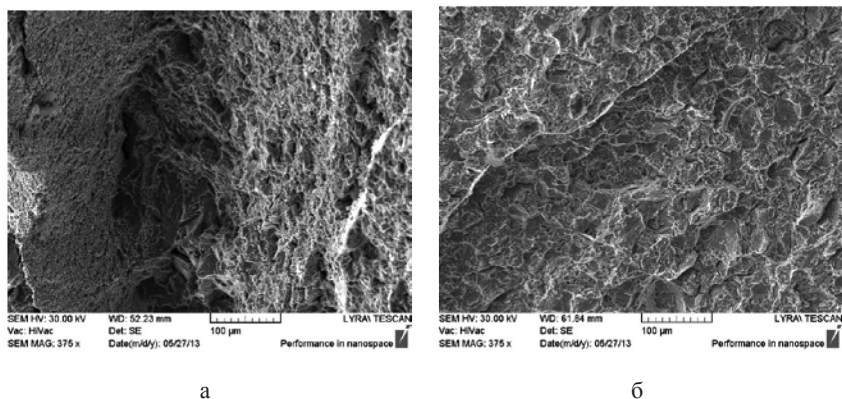
Фиг. 8. Структура на стомана 4X5MFC: в изходно състояние (а) – перлит, цементит и карбиди на легиращите елементи; и след закаляване и отвярщане (б)

Нисковъглеродната стомана 4X5MFC е сложно легирана и с изключително дребно зърно, на което се дължи и високата пукнатиноустойчивост на материала при разрушаване. Ломът е с раздуване в долната част (фиг. 9а), пукнатината се разпространява в посока на приложеното натоварване. Якостта на удар е висока – 110 J.s^{-2} , динамичната пукнатиноустойчивост – 76 J.s^{-2} .

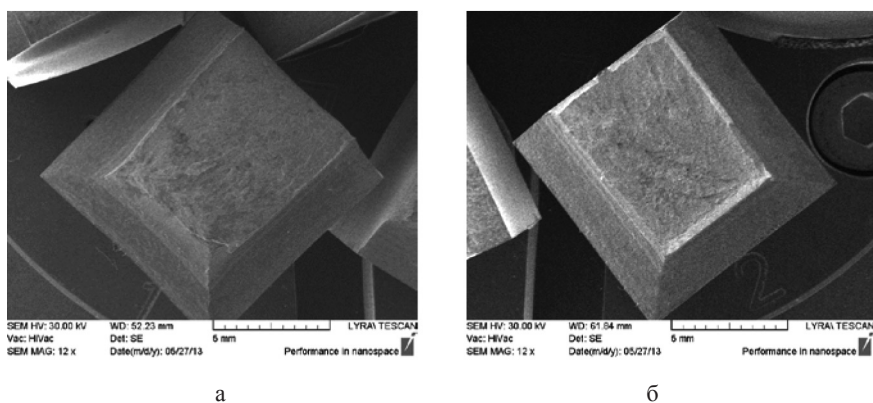


Фиг. 9. Ломове на стомана 4X5MFC за определяне на якостта на удар след нормализация (а) и след закаляване и отвярщане (б)

Структурата на лома е с фини и дребни ямки след нормализация (фиг.10а), като при лома за определяне на динамичната пукнатиноустойчивост се появява и слабо изразена „езичеста“ структура (фиг. 10б). Материалът е нечувствителен към образуване на вторични пукнатини.

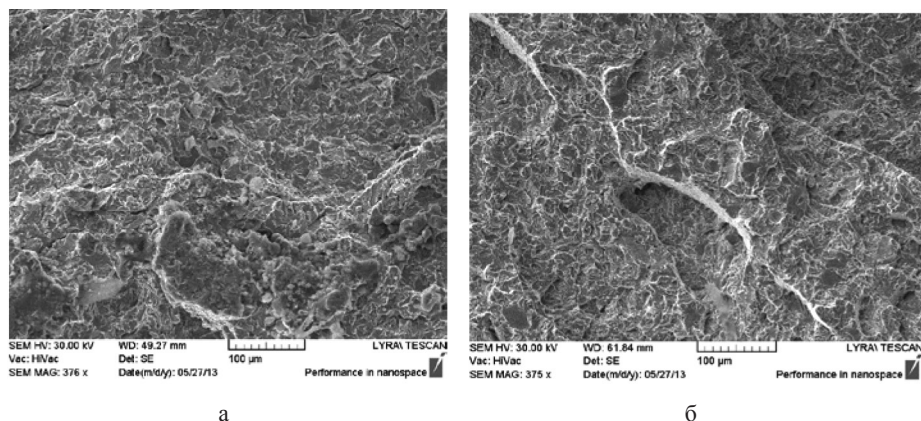


Фиг. 10. Повърхност на разрушаване на стомана 4X5MFC (пробни тела с 1 надрез) след нормализация (а) и след закаляване и отвярщане (б)



Фиг. 11. Ломове на стомана 4X5MFC за определяне на динамичната пукнатиноустойчивост след нормализация (а) и след закаляване и отвярщане (б)

При определяне на динамичната пукнатиноустойчивост (пробни тела с 3 надреза) структурата на повърхността на лома запазва пластичния си характер (фиг. 12). Не се наблюдава раздуване в долния край на лома (фиг. 11а, б). Микроструктурата на повърхността на лома е „езичеста“ с множество карбиди, отделени във формации по границите на бившето аустенитно зърно. Пукнатиноустойчивостта на материала се запазва висока.

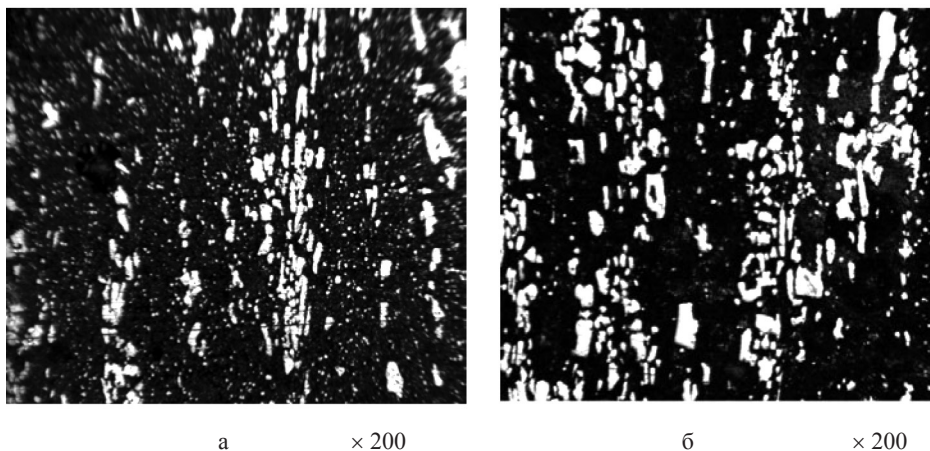


Фиг. 12. Повърхност на разрушаване на стомана 4X5МФС (пробни тела с 3 надреза) след нормализация (а) и след закаляване и отвърщане (б)

При стомана X12M в нормализирано състояние двете характеристики (якостта на удар и динамичната пукнатиноустойчивост) имат еднакви стойности ($7-8 \text{ J.s}^{-2}$), което вероятно се дължи на микроструктурата – аустенит и легирани карбиди (фиг. 13а). Това е инструментална стомана с повишена износоустойчивост. Намира приложение за изработване на щампи, които работят в условията на голямо износване, но без значителни динамични натоварвания. Наличието на молибден в стоманата е с цел запазване на структура с дребно зърно и след термична обработка, като по този начин се повишава якостта и жилавостта на метала.

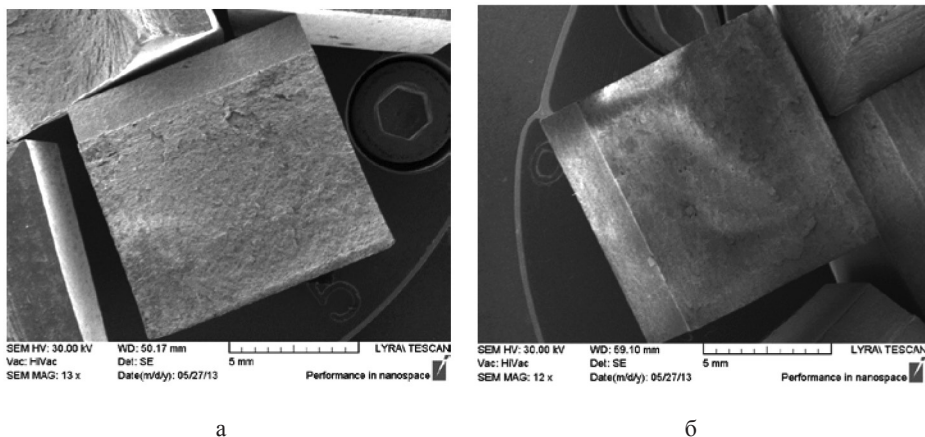
Характерно за тази стомана е наличието на карбидна нееднородност. Карбидите са легирани и са от типа M_7C_3 и $M_{23}C_6$. На фиг. 13а се наблюдава точно тази карбидна нееднородност – неравномерно разпределени в обема на метала големи, продълговати, с размер $10-15$ микрона, и малки, окръглени карбиди. Структурата на металната основа е аустенит (тъмната част на снимката).

След закаляване и нискотемпературно отвърщане структурата на метала е мартензитна с дребно зърно. Почти няма разлика между разположението и големината на карбидните кристали в състояние на доставка и тази на закаления и отвърнат метал (фиг. 13б). Количеството на дребните карбиди е намаляло в известна степен. Наблюдава се анизотропия на свойствата на метала. Твърдостта след закаляване е HRC56, дължаща се на закаляване от температури, по-високи от $1020 \text{ }^\circ\text{C}$.



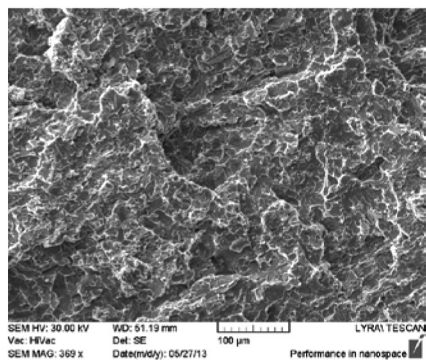
Фиг. 13. Микроструктура на стомана X12M в състояние на доставка (а) и след закаляване и отвърщане (б)

Единствената стомана с извено крехко разрушаване в състояние на доставка е стомана X12M (фиг. 14а). Якоста на удар преди и след закаляване е 8 J.s^{-2} , а динамичната пукнатиноустойчивост – 7 J.s^{-2} . След термична обработка характерът на лома е същият – без никакво раздуване и изкривяване (фиг. 14б).

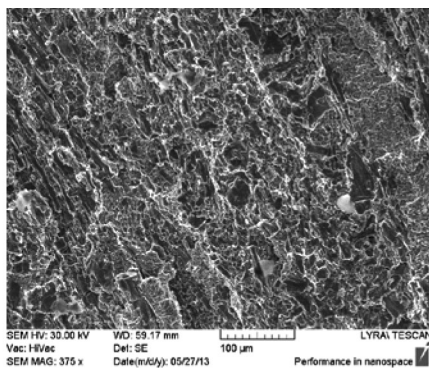


Фиг. 14. Ломове на стомана 4X5MFC за определяне на якостта на удар след нормализация (а) и след закаляване и отвърщане (б)

Няма съществена разлика в повърхността на лома преди и след закаляване (фиг. 15а, б). Това се дължи на наличието на карбидна нееднородност, в посоката и мястото на която са разположени и множеството езичести ивици.



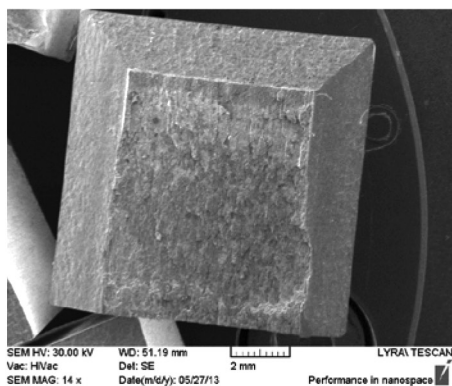
а



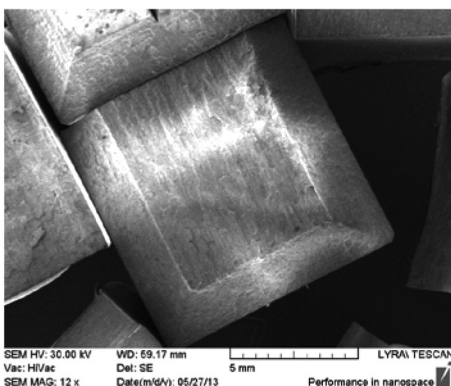
б

Фиг. 15. Повърхност на разрушаване на стомана X12M (пробни тела с 1 надрез) след нормализация (а) и след закаляване и отвярщане (б)

Наличието на 3 V-образни надреза не променя характера на разрушаване (фиг. 16) – ломът остава крехък с много ниска динамична якост.



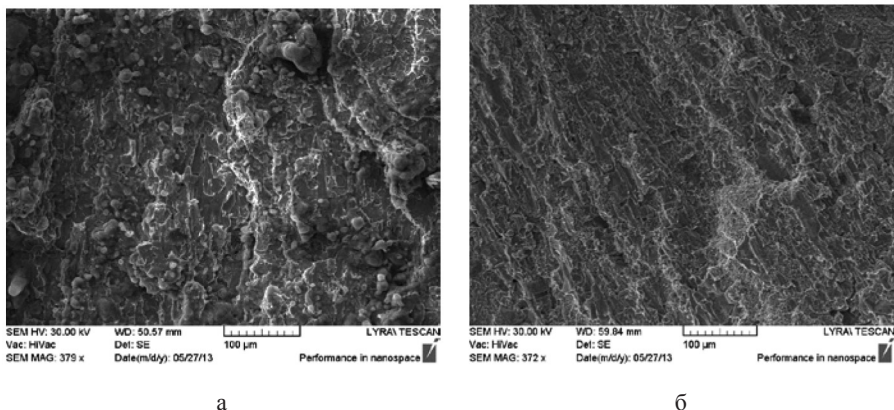
а



б

Фиг. 16. Ломове на стомана X12M за определяне на динамичната пукнатинуостойчивост след нормализация (а) и след закаляване и отвярщане (б)

След закаляване още по-ясно се наблюдават карбидните формации, по които е вървяла пукнатината – фиг. 17а, б. Карбидите са разпределени по цялата дължина на езичестите образувания, като посоката на разположението им съвпада с посоката на разпространение на магистралната пукнатина. В случая наличието на карбидите облекчава нейното движение. Динамичната пукнатинуостойчивост на материала е изключително ниска – $3 \text{ J}\cdot\text{s}^{-2}$.

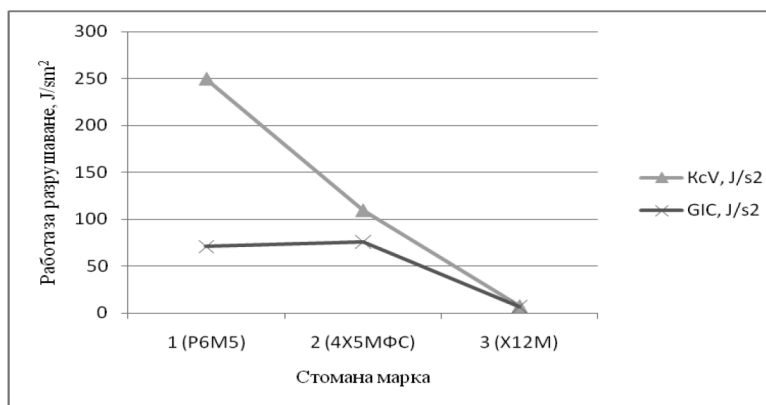


Фиг. 17. Повърхност на разрушаване на стомана X12M (пробни тела с 1 надрез) след нормализация (а) и след закаляване и отвърщане (б)

4. АНАЛИЗ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

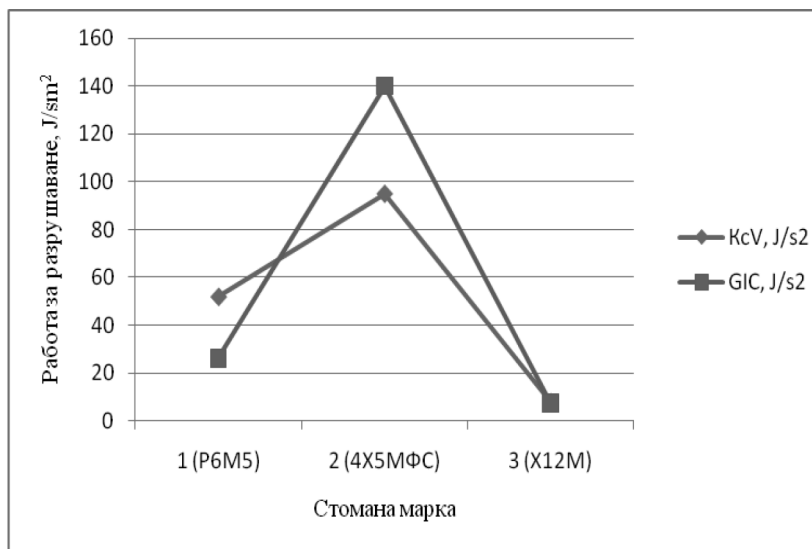
От направените изследвания се установява, че и при сложно легирани стомани с високо въглеродно съдържание може да се определя динамичната пукнатиноустойчивост по приложената методика.

При стомана 1.2343 (4X5MФС) якостта на удар и динамичната пукнатиноустойчивост са по-високи в термообработено състояние, дължащи се на легиращия елемент молибден в нейния състав, който повишава пластичните свойства на нисковъглеродните стомани, а пукнатиноустойчивостта се повишава [1]. След закаляване и отвърщане якостта на опън намалява и практически е равна на динамичната пукнатиноустойчивост (фиг. 18).



Фиг. 18. Якост на удар и пукнатиноустойчивост на стоманите в нормализирано състояние

Стомана 1.2083 (X12M) има много ниска якост на удар и динамична пукнатиноустойчивост и в нормализирано състояние, и след термична обработка (фиг. 19), което се дължи на силно изявената карбидна нееднородност. Причина за това е високото съдържание с хром (12 %).



Фиг. 19. Якост на удар и пукнатиноустойчивост на стоманите в термообработено състояние

При стомана P6M5 се наблюдава голяма пластична деформация в нормализирано състояние. Якостта на удар е висока, а динамичната пукнатиноустойчивост е ниска. След закаляване и отвърщане обаче якостта на удар намалява – $33,5 \text{ J}\cdot\text{s}^{-2}$, като и динамичната пукнатиноустойчивост също намалява, което се дължи на преструктурирането на метала – пластичният аустенит се е превърнал в твърд и крехък мартензит.

Динамичната пукнатиноустойчивост на стоманите зависи от структурата на материала. Наличието на карбиди на легиращите елементи, особено когато са разположени в отделни ивици или когато са хаотично разположени в мартензита, намаляват значително пукнатиноустойчивостта.

Стоманите, които имат по-висока твърдост, имат по-малка якост на удар и динамична пукнатиноустойчивост. В конкретния случай такава стомана е 1.2083 (X12M), която има висока твърдост както преди закаляване, така и след. При стоманите с високо съдържание на въглерод, имащи ниска твърдост преди закаляване и много висока след закаляване, се получава висока пукнатиноустойчивост преди закаляване и много по-ниска след закаляване

От направените изследвания се установява, че стомана 1.2343 (4X5MФС) е с най-висока пукнатиноустойчивост в термообработено състояние, което обуславя приложението ѝ в условията на високо натоварване и съществено триене.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Георгиев, М., Пукнатиноустойчивост на металите при ударно натоварване. София, 2005.
- [2] Георгиев, М., М. Симонов, Ю. Симонов. *Заводская лаборатория*, 2012, **9**, 56.
- [3] Georgiev M., M. Simonov, Y. Simonov, G. Shaimanov. *Material science*, 2011, **12**, 118.

Дата на постъпване: 28.11.2013 г.

Рецензент: доц. Йонка Иванова, ИМ, БАН

ХОЛЕСТЕРОЛЪТ – ДВУЛИКИЯТ ЯНУС НА EUKARYA

ВАЛЕРИ КОЧЕВ

*Катедра „Атомна физика“, група по „Биофизика и Медицинска физика“,
Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“*

Valeri Kochev. ХОЛЕСТЕРОЛЪТ – ДВУЛИКИЯТ ЯНУС НА EUKARYA

Тази обзорна работа е посветена на някои нови разбирания за ролята на холестерола в клетъчната физиология. Тяхното развитие в последните две десетилетия се дължи на натрупания огромен експериментален материал в изследването както на нативни, така и на моделни мембранни системи. Това позволи да се осъвременят представите за биологичните мембрани и да се осмислят по нов начин техните структури и функции.

Valery Kochev. CHOLESTEROL – THE TWO-FACED JANUS OF EUKARYA

This review article is devoted to some new concepts concerning the role of cholesterol in the physiology of cell. The inevitable immerging of these concepts in the past two decades is due to the development of many new approaches in the investigation of native and artificial membrane systems which led to the accumulation of vast experimental material. This gave a possibility for enormous upgrading of our knowledge of biological membranes and rationalizing in a new way their structure and functions.

Keywords: cholesterol, cellular membranes, lipid phases, molecular evolution

PACS numbers: 87.14.Cc, 87.16.Dg, 87.17.-d

1. ВЪВЕДЕНИЕ

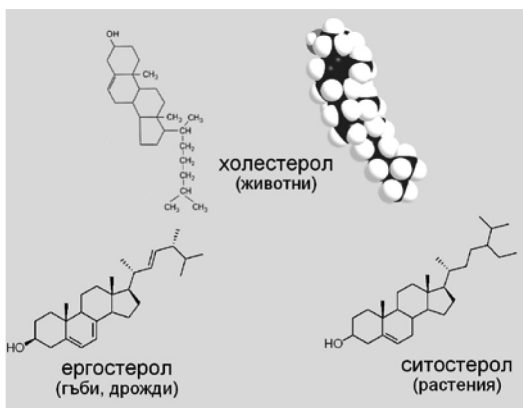
Холестеролът, наричан понякога (както ще видим, не без основание) „молекулата на XX век“ [Mouritsen, 2005], е открит през 1815 г. от френския химик Мишел Шеврьол (Michel Eugène Chevreul, 1786–1889) в жлъчните камъни. Структурата му обаче е окончателно разшифрована едва през 1932 г. Оттогава насам изследванията, свързани с холестерола, не престават да се ползват с висок научен приоритет, което доведе до съществен напредък в това направление и даде повече от дузина Нобелови награди, най-важните от които (в последната четвърт на века) са:

– 1964 г., за физиология или медицина, присъдена на Конрад Блох за разкриване на биохимичните пътища на синтез на холестерола и връзката между молекулната еволюция на стеролите и еволюцията на видовете [Bloch, 1965];

– 1985, за физиология или медицина, присъдена на Майкъл Браун и Джоузеф Голдщайн за работата им по изясняване на регулацията на хомеостазата на холестерола и транспорта му посредством рецепторно медираната ендоцитоза [Brown and Goldstein, 1999].

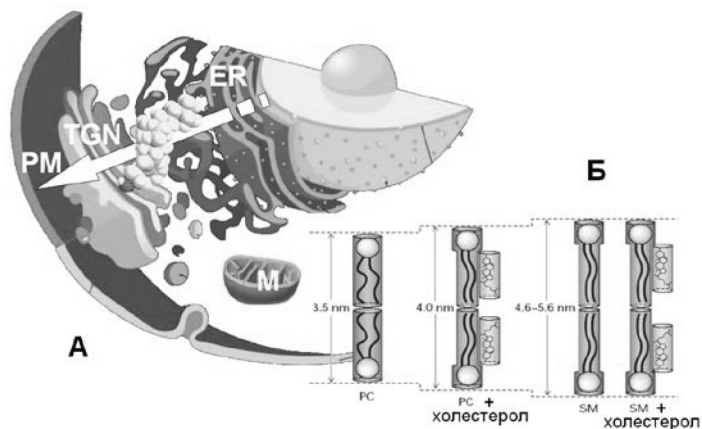
Още по-голяма известност холестеролът придоби сред обществеността, където покрай сърдечно-съдовите заболявания, атеросклерозата и напълняването той си спечели ужасния имидж на враг номер едно на човешката популация в развитите страни. Такова незаслужено сурово отношение се дължи на факта, че малцина си дават сметка за това колко абсолютно необходимо е той за всички по-висши форми на живот като строителна съставка на клетките и метаболитен прекурсор на много важни съединения.

Холестеролът има доста по-различна структура от останалите липиди. Той също е амфифилна молекула, но вместо от ацилни вериги хидрофобната му част е изградена от слята стероидна пръстенова система с къса въглеродородна верига в края, а полярната му зона се състои само от една проста хидроксилна група (–ОН) в началото на стероидната система. Това го определя като липид с обемиста твърда опашка и малка глава (фиг. 1). Подобен строеж имат и другите стероли, срещащи се в еукариотните мембрани, а също и неговите производни, като витамин D, хормони и т.н. Формата на холестеролната молекула заслужава специално внимание във връзка с вътрешната (спонтанна) кривина на бислоя. Очевидно нейният параметър на опаковане ще бъде над единица и поради това холестеролът ще показва тенденция към поддържане на обратни неламерарни фази [Mouritsen, 2005].



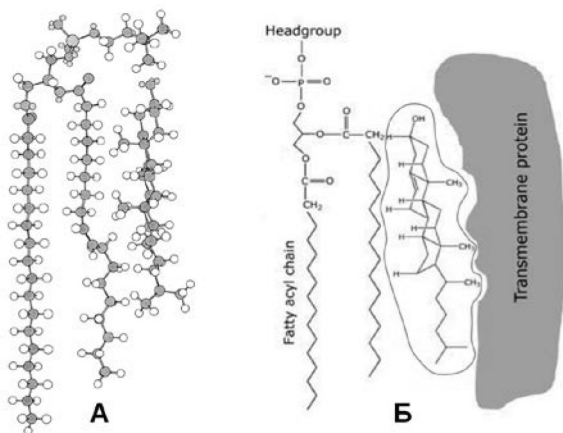
Фиг. 1. Структурни формули на основните висши стероли, срещани се в еукариотите

Наличието на холестерол в големи количества в плазматичните мембрани на всички животински (ситостерола в растителните) клетки е универсално. Обратно, съдържанието му в мембраните на субклетъчните органели е оскъдно. Налице е ясно изразен градиент на концентрацията от ендоплазмения ретикулум (ER), през апарата на Голджи (TGN) към плазмалемата (PM), фиг. 2А [Sprong et al., 2001; Lodish et al., 2003], който увеличава ширината на мембраните (фиг. 2Б). Този шокиращ градиент следва секреторния маршрут на белтъците през вътреклетъчното пространство до PM, загатвайки, че холестеролът най-вероятно е въввлечен в сортирането и трафика на новосинтезираните полипептиди [Simons and van Meer, 1988].



Фиг. 2. Съдържание на холестерола в клетъчните мембрани

Като амфифилна молекула, холестеролът лесно се вгражда в липидните мембрани с хидроксилната си група на нивото на водния интерфейс и стероидния скелет, потопен в хидрофобната сърцевина. Заради по-малките си размери обаче, той едва заема една монослойна дължина (фиг. 3).



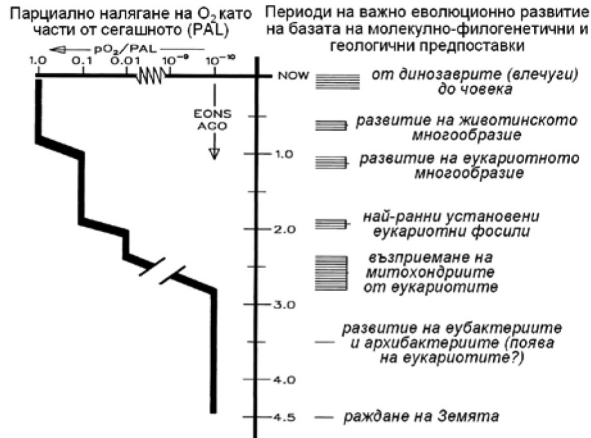
Фиг. 3. Ориентация на холестеролната молекула в бислоя: (А) в съседство с фосфолипид [Ohvo-Rekilä et al., 2002]; (Б) между липиди и белтъци [Paila and Chattopadhyay, 2010]

При включването си в мембраната холестеролът обикновено се ситуира почти перпендикулярно на равнината на мембраната (канонична ориентация), въпреки че има докладвани и други възможности [Hargoun et al., 2008]. Хидроксилната му група попада в близката околност на естерната връзка на глицерофосфолипидите (или amidната връзка на сфинголипидите), а стероидните пръстени застават успоредно на ацилните липидни вериги между 2. и 10. въглероден атом (фиг. 3). Това затруднява ротамеризацията им и увеличава дебелината на бислоя (фиг. 2Б). Ефективната дължина на холестерола се оценява на около 17 С-атомна опъната (all-trans) въглеводородна верига и тъй като късата му опашка е подвижна, то крайните групи на липидните вериги (към центъра на бислоя) са по-слабо повлияни. В чист вид полярните глави на фосфатидилхолина (PC) и сфингомиелина са ориентирани почти успоредно на водния интерфейс и вмъкването на холестерола между тях не променя конформацията им. Взаимодействията се дължат главно на вандерваалсови сили и хидрофобния ефект. По-големият афинитет към сфинголипидите (SM) и анионните липиди се обяснява с образуването на допълнителни водородни връзки с –ОН групата. Същевременно обаче тази група екранира (отслабва) електростатичните взаимодействия между полярните глави, което повишава тяхната подвижност [Ohvo-Rekilä et al., 2002].

2. СИНТЕЗ НА ВИСШИТЕ СТЕРОЛИ И ЕВОЛЮЦИЯ НА МЕМБРАНИТЕ

Концепцията на Каи Саймонс за липидните салове (англ. lipid rafts) се появи под натиска на необходимостта за усъвършенстване на модела Сингър-Никълсън [Kochev and Popatanasov, 2012]. В светлината на голямото количество най-нови експериментални данни обаче се вижда, че в първоначалния си вариант (нейните ранни дефиниции) тя не издържа критика [Simons and Ikonen, 1997]. Това послужи за основа на съвременните формулировки от конференцията в Кийстоун, 2006 г., и не случайно впоследствие той самият промени много детайли в нея. Ценното в идеята му, въпреки всичко, е ролята, отредена на една конкретна молекула – холестерола, за латералната организация на бислоя с произтичащите от това функционални последици. По наше мнение, просто няма как тази идея да не е била повлияна от гениалната хипотеза на Конрад Блох (Konrad Emile Bloch, 1912–2000) относно значението на молекулната еволюция на стеролите за развитието на мембраните и клетките. Възгледите за връзката между филогенезата и онтогенезата, разбира се, не са нови, но основополагащите работи на Блох върху биохимичните пътища за синтез на висшите стероли [Bloch, 1965, 1985] предопределиха една съвършено нова насока за осмисляне на причините за възникване на еукариотите с тяхната фрапиращо богата вътрешна мембранна система.

За да добием по-ясна представа за движещите сили в еволюционното развитие на биомембраните, първо е нужно да направим някои палеонтологични разглеждания и след това да се обърнем към пътищата за синтез на стеролите, открити от Блох. Тъй като една от важните предпоставки за оформянето на клетките е тяхното сепариране от околната среда [Alberts et al., 2002], то по всяка вероятност липидите са едни от най-старите органични молекули. Те, както и други интерфейс-образуващи амфифили, са били абсолютно необходими за издигането на физикохимични бариери, изолиращи реакционното пространство на полинуклеотидите и полипептидите от външния свят.



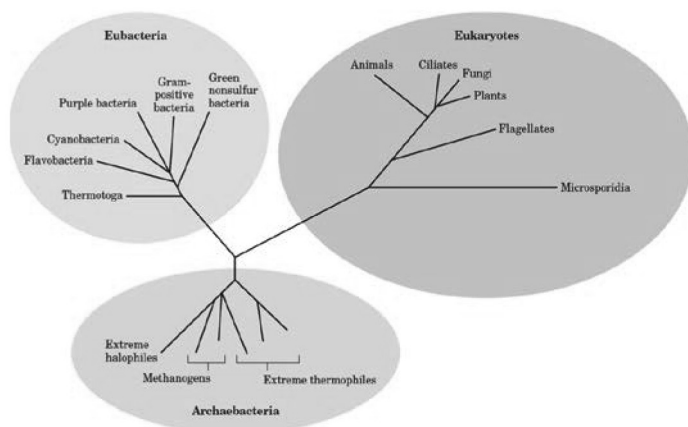
Фиг. 4. Сравнение на по-важните периоди в хода на еволюцията с наличието на молекулен кислород O_2 в земната атмосфера. PAL – съвременно ниво на O_2 (кислородното налягане е дадено в относителни единици pO_2/PAL и скалата е в логаритмичен мащаб; 1 EON = 10^9 г.) [Bloom and Mouritsen, 1995]

В тези начални моменти на зараждане на живота, преди около 3,8 млрд. години, холестеролът и другите висши стероли (като ергостерол и ситостерол) все още не са съществували поради липсата на химични условия за синтезата им. За да видят бял свят, е изминало още дълго време по простата причина, че в атмосферата не е имало молекулен кислород, без който тази синтеза е невъзможна.

Преди фотосинтезиращите синьо-зелени цианобактерии да започнат да произвеждат кислород, неговото съдържание е било неимоверно ниско, от порядъка на 10^{-10} част от сегашното (фиг. 4). Биосферата е била доминирана от анаеробните прокариоти чак до преди 2,4–2,8 млрд. години, когато плавното покачване в парциалното налягане на кислорода (pO_2) е позволило поддържането на форми на живот, използващи O_2 чрез дихателните процеси. Знае се, че този начин на окислително фосфорилиране е по-ефективен и това е дало тласък за развитие на еукариотното многообразие [Nelson and Cox, 2005]. От такава гледна точка става ясно, че е налице съвпадение на засилващите се аеробни условия с появата и възхода на еукариотите.

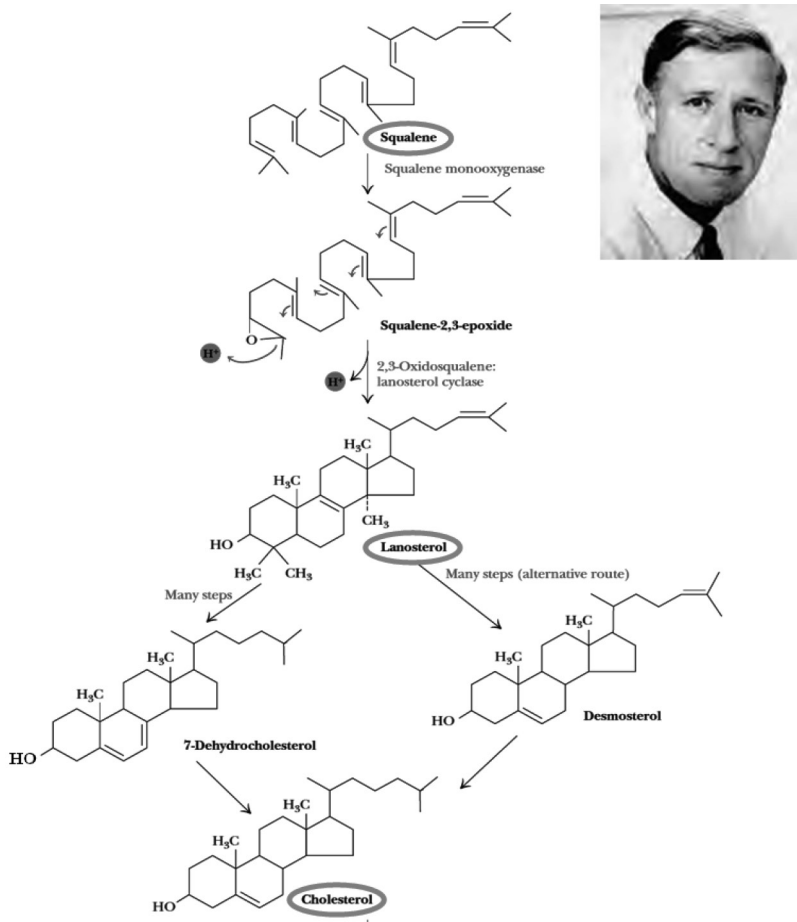
Като следствие от тези разглеждания се налага схващането, че обогатяването на земната атмосфера на молекулен кислород е отстранило важна пречка по пътя на еволюцията на видовете и решаваща роля в този процес са изиграли висшите стероли. Наистина, това разбиране се подкрепя и от факта, че докато в еукариотите холестеролът е повсеместно разпространен (в големи количества в плазмалемата), то в прокариотите той не се среща.

Освен това, както бе споменато, концентрацията му във вътреклетъчните мембрани е ниска. В митохондриалните мембрани например той почти липсва, което е в съзвучие с ендосимбионтната теория на Лин Маргулис, според която тези субклетъчни органили представляват древни погълнати прокариоти [Margulis, 1970; Margulis and Sagan, 1997; Alberts et al., 2002]. Тук все пак е нужно да се отбележи, че по въпроса за филогенезата има и други мнения, базиращи се на анализа на последователността в рибозомната РНК, които считат архибактериите за близки родственици на еукариотите (фиг. 5) [Wheeler et al., 1992].



Фиг. 5. Филогенетични връзки между трите области на живота [Nelson and Cox, 2005]

Разгадаването на холестеролната синтеза е плод на дългогодишните усилия на много учени, чийто логически завършек е разработената от К. Блох през 1953 г. схема (фиг. 6), с която той спечели Нобеловата награда за физиология или медицина за 1964 г. Въпреки че още от 20-те години на XX в. е било известно, че скваленът (един линеен изопреноид) е прекурсор на холестерола, изминали са още 30 години, за да се уточнят подробностите в получаването на сквалена от ацетат, механизмите на неговата циклизация до ланостерол и последващите видоизменения на ланостерола до холестерол. В една ретроспекция на научната си кариера Блох дава представа за големите трудности, пред които са били изправени едни от най-добрите биохимични изследователски екипи при решаването на този проблем [Bloch, 1987].



Фиг. 6. Схема на биохимичното превръщане на сквалена през ланостерола в холестерол [Garrett and Grisham, 1998]

Конрад Блох недвусмислено показа, че в отсъствието на молекулен кислород няма обясним начин за циклизацията на сквалена, да не говорим за останалите етапи – от ланостерола до холестерола. Независимо че химичните структури на тези две молекули много си приличат, допълнително трябва още 20 стъпки за трансформацията на ланостерола през основния път с междинно звено 7-дехидростерол. Всички действащи ензими са съсредоточени в ендоплазматичния ретикулум (ER). Съществува и един алтернативен път, също съставен от много стъпки, в който междинен продукт е дезмоستيرола. И в двата случая холестеролът се получава последно в резултат на редукцията на една двойна връзка – C-7 за 7-дехидростерола и C-24 за дезмоستيرола [Garrett and Grisham, 1998; Nelson and Cox, 2005]. В крайна сметка се

изискват 11 молекули O₂ за действието на съответните четири ензима при изграждането на една молекула холестерол [Summons et al., 2006]. Може да се каже, че етапите от ланостерола до двата междинни продукта се характеризират с последователно „изглаждане“ на хидрофобната стеролна повърхност посредством отстраняване на стърчащите метилни (-CH₃) групи. Цялостният окислителен процес, продуциращ холестерола, бе наречен от Блох „еволюционно усъвършенстване на една малка молекула“, с което бе отбелязано, че не само гените, но и други молекули (напр. липидите, в частност стеролите) са се променяли в хода на еволюцията. Така той изрично обръща внимание, че не сляпата случайност, а напасването, пригодяването към една специфична биологична функция е движещата сила за структурната модификация [Bloch, 1979, 1983].

Нещо повече, разглеждайки съвременните метаболитни пътища за синтез на холестерола като живо „изкопаемо“ (фосил) на еволюционното развитие на висшите стероли, ние бихме могли да считаме, че етапите в биосинтезата маркират еволюционната последователност. С това концепцията за „молекулните фосили“ се превръща в мощно средство за изследване на оптимизацията по време на развитието, без да се сблъскваме с неразрешимия проблем за поставяне на експерименти в огромни времеви мащаби [Mouritsen, 2005; Summons et al., 2006].

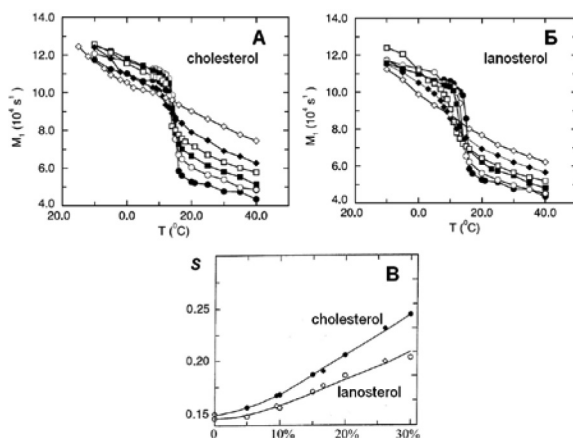
3. ЛАТЕРАЛНА ОРГАНИЗАЦИЯ НА ЛИПИДНИТЕ МЕМБРАНИ. ЕФЕКТИ НА ХОЛЕСТЕРОЛА

Очевидно, големият успех на холестерола на сцената на живота е свързан с промените, които стават в бислоя при смесването на тази по-особена молекула с другите липиди. Изключителната му реализация в биосферата беше разглеждана още от Блох като следствие от изменение в параметрите на мембраните със синтезата на висшите стероли. Като продължение на тези идеи Майер Блум, Оле Моуритсен и техни сътрудници предложиха отговор на въпроса точно кои характеристики на бислоя зависят от съдържанието на холестерола [Bloom and Mouritsen, 1995; Mouritsen, 2005, 2010]. Оказа се, че на способността му да придава на мембраните някои много специфични физични свойства се дължи тяхното по-гъвкаво поведение, водещо до увеличаване на структурното и функционалното им разнообразие. Регулирайки фазовото състояние на бислоя, холестеролът осигурява механична здравина и еластичност, задължителни за възпроизвеждането на по-сложни форми с по-голяма кривина.

И така, „What’s so special about cholesterol?“, с какво е по-различен от другите стероли, на какво се дължи неговата по-висока мембранна актив-

ност? Знаменателните разкрития на К. Блох за ролята на висшите стероли в еволюцията на мембраните сами по себе си не говорят нищо за физичните причини, пораждащи здравината на бислоя. Въпреки че той самият положи доста усилия за изясняването им [Yeagle et al., 1977; Dahl et al., 1980; Bloch, 1983], очевидно беше нужно малко повече време за натрупването на съответния експериментален материал и узряването на някои възгледи, свързани с липидното фазово поведение. Както казахме, като доразвитие на неговите идеи се явяват по-късните работи на Блум, Моуритсен и сътр., които успяха да покажат, че *de novo* постулираната течно-подредена фаза *lo* е отговорна за механичната стабилизация на мембраните и именно холестеролът е най-деен в нейното поддържане.

Действително, многобройни сравнителни изследвания показват съществена разлика в ефекта, предизвикан от холестерола и от по-нисшите стероли върху състоянието на липидите. Най-често за пример се дава ланостеролът – главният прекурсор след циклизацията на сквалена.



Фиг. 7. Конформационен порядък на въглеводородните вериги, оценен по първия момент M_1 на квадруполния деутериев ЯМР спектър на 1-palmitoyl-2-petroselinoyl-3-phosphocholine (PPet-PC) в присъствието на холестерол (А) и ланостерол (Б). Точката на топене T_m на липида е 16,8 $^{\circ}\text{C}$. Концентрацията на стеролите в mol% е съответно: (● – 0), (○ – 5), (■ – 10), (□ – 15), (◆ – 20), (◇ – 30). (В) Сравнение на експериментални (кръг) и теоретични (ромб) данни за коефициента на конформационен порядък $S \sim M_1$ при различни концентрации (в mol%) на холестерол и ланостерол. Експерименталните данни са получени при 40 $^{\circ}\text{C}$, а теоретичните – при $T = 1,0359T_m$, което отговаря на течно състояние [Miao et al., 2002]

Въпреки че ланостеролът също засилва порядъка над точката на топене и го потиска под нея (фиг. 7Б), той все пак се оказва по-слаб индуктор на подреждане в ацилните вериги (фиг. 7В). Освен това, докато холестеролът

почти не променя T_m (фиг. 7A), то ланостеролът уширява областта на преход и я отмества към по-ниските температури [Mouritsen and Zuckermann, 2004; Mannock et al., 2006].

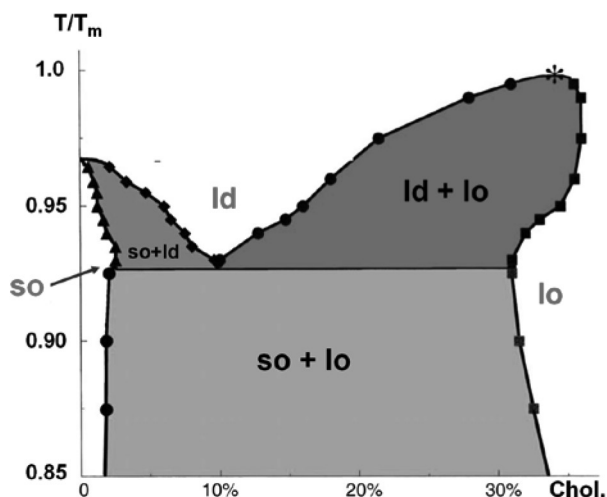
Добре известно е, че витално важният флуидитет на мембраните, който играе централна роля в модела Сингър-Никълсън, не е стриктно дефинирана физична величина. Той по-скоро е свободен термин, с който се визира динамиката на течно-кристалните фази. Причината за това е, че тази динамика има както междумолекулен, така и вътрешномолекулен характер. Нейното адекватно описание предполага познаването на степените на свобода и на трансляционната дифузия, и на конформацията на веригите [Mouritsen, 2005]. Още от концепцията за „противодействащите сили“ [Tanford, 1978] се вижда, че различните молекулни движения не са независими и докато онези, определящи се от силите на привличане (дължащи се на междуфазовото напрежение γ), са добре охарактеризирани, то другите, произхождащи от взаимодействията на главите, са по-слабо изучени. Тези сили на отблъскване съдържат разнородни съставки (като кулонови, дисперсионни, стерични и т.н.), поради което са твърде сложни за експлицитно формулиране. Именно от тази перспектива са интересни измененията във физикохимичното статукво на мембраните, породени от присъствието на холестерола.

Имайки предвид различните възможности за структуриране на липидите в бислоя, става ясно, че холестеролът ще бъде раздвоен в такова обкръжение. От една страна, както знаем, той предпочита конформационния порядък, защото изпънатите ацилни вериги осигуряват силно вандерваалсово взаимодействие с плътната му хидрофобна стероидна система. Това съответства на твърдо подредената гелна фаза.

От друга страна, специфичната му химична природа и размери изискват по-голяма свобода на движение, което му предлага течно-неподредената фаза. Така, изправен пред лицето на двете основни фази, холестеролът изпада в едно потиснато състояние на осуетена подреденост (англ. packing frustration). Именно начинът, по който той успява да се „измъкне“ от тази ситуация, дава представа не само за действието му върху бислоя, но и, както ще видим, за ролята на стеролите изобщо в еволюцията на еукариотите и техните мембрани [Mouritsen, 2005].

Холестеролът се освобождава от структурното напрежение, като интродуцира един нов тип фаза, *течно-подредената* l_0 фаза. Тя е предложена за пръв път от датския биофизик Джон Хърст Ипсен, с цел да се обясни специфичният ефект от съдържанието на холестерол в мембраните [Ipsen et al., 1987, 1990]. l_0 фазата представлява нещо средно между двете нормални фази на бислоя – гелната и флуидната течнокристална. Тя е течна в смисъл, че в нея не съществува трансляционна подредба и латералната подвижност на молекулите е висока. В същото време холестеролът предизвиква изпъване

на ацилните вериги и по-висок конформационен порядък (фиг. 2Б), което води до нарастване на дебелината на бислоя, съизмеримо с това на гелната фаза. Това придава здравина на мембраната, без да я превръща в кристална форма. С други думи, холестеролът упражнява двойко въздействие – той прави мембраната механично стабилна, като осигурява функционално необходимия ѝ флуидитет.

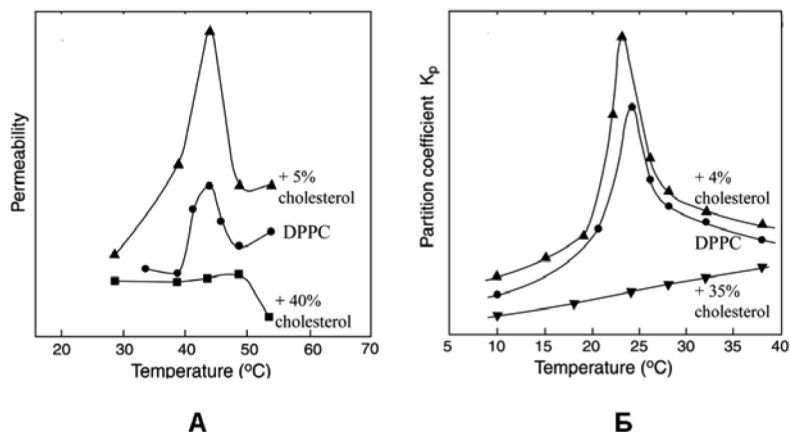


Фиг. 8. Фазова диаграма на РС липиден бислой с холестерол (в mol%): T – температура на сместа, T_m – точка на топене (температура на фазовия преход гел-течен кристал, $so \rightarrow ld$) на липида. Критичната точка е отбелязана с (*) [Mouritsen and Zuckermann, 2004]

Съответната обобщена фазова диаграма, илюстрираща поведението на холестерол-липидните смеси, е показана на фиг. 8. Тя е построена като резултат от експериментални данни, подобни на горните термодинамични измервания и споменатите теоретични разглеждания на Ипсен и сътр., взимайки предвид първоначалните оригинални работи на Вист и Дейвис [Vist and Davis, 1990]. Диаграмата показва, че холестеролът поддържа lo фазата в широк диапазон от температури и композиции на бислоя, като завършва в горната си част с критична точка на смесване, отвъд която lo и ld са неразличими. В околността на тази точка се очакват драстични флуктуации в плътността и състава на бислойната смес, които евентуално биха могли да доведат до появата на съществени микроскопични латерални хетерогенности [Mouritsen, 2005].

По-надолу ще посочим няколко примера на физикохимични и функционални свойства, модулирани от наличието на холестерол в мембраните.

Едно от най-основните свойства на мембраните е тяхната пасивна *про-ницаемост*. Тя, на първо място, ще зависи, естествено, от фазовото състояние на бислоя. Това се вижда от резултатите на фиг. 9А, където е показана промяната в изтичането на Na^+ йони през бислой от дипалмитоил-фосфатидилхолин. В отсъствие на холестерол рязкото нарастване на неговата про-ницаемост за температури, около главния преход (за DPPC $T_m = 41,4^\circ\text{C}$), показва, че бислойта става изключително пропусклив в тази област поради флукуациите в плътността. Ниските концентрации холестерол усилват латералната нехомогенност в съзвучие с фазовата диаграма от фиг. 8. Обратно, при високо съдържание (в случая 40 mol%) холестеролът потиска напълно флукуациите и подреждайки липидните вериги (lo фаза), увеличава дебелината на бислоя, респективно повдига бариерата за пренос на вещества през него. Такова влияние на холестерола е документирано не само за йони, но и за широк кръг от други вещества, подсказвайки, че то се базира на из-ложения общ фазов механизъм [Mouritsen and Zuckermann, 2004].

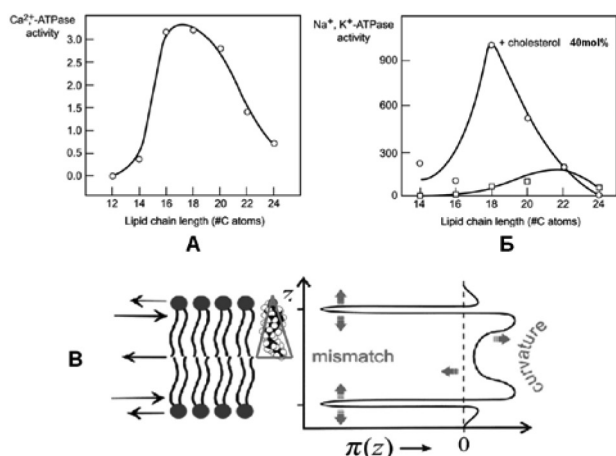


Фиг. 9. Ефект на различни концентрации холестерол върху мембраните: (А) изменение на проницаемостта на DPPC бислой за Na^+ йони в зависимост от температурата [Corvera et al., 1992]; (Б) афинитет на DMPC бислой към етанола при различни температури [Trandum et al., 2000]

Аналогично на горния случай флукуациите в точката на топене (за DMPC $T_m = 24^\circ\text{C}$) са причина за по-голямото поглъщане на етанол от бислоя. Точно поради тях той се оказва податлив към периферно проникване и залавяне на различни съединения. Като например, на фиг. 9Б е дадено изменението на коефициента на разпределение на етанола за интерфейса димиристоил-фосфатидилхолин/вода при различни температури в зависимост от холестеролната концентрация. Отново сме свидетели на остро покачване

в зоната на фазов преход (пик около 24 °C) за ниски (4 mol%) и съществено редуциране на афинитета при високи (35 mol%) количества холестерол.

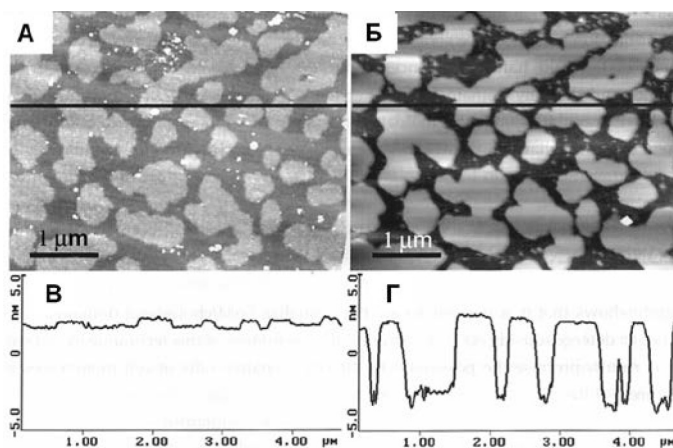
Липид-пептидните взаимоотношения отдавна са изтъквани като важен фактор в регулацията на дейността на мембранните белтъци. Тяхната функционална активност може да бъде повлияна от физичните свойства на бислоя по два начина – чрез *хидрофобното несъответствие* (mismatch, в случай че интегралната част на белтъка не си подхожда по дължина с ширината на хидрофобната зона) [Jensen and Mouritsen, 2004] или посредством *профила на латералното налягане*. Вторият механизъм е предложен от Роберт Кантор [Cantor, 1997, 2002] и е следствие от анизотропното разпределение на различните молекулни взаимодействия по оста на амфифилите [Israelachvili et al., 1980; Marsh, 1996]. Очевидно и в двата случая холестеролът ще се намесва интензивно в липид-белтъчните взаимодействия. От една страна, с увеличаване на дебелината на бислоя той ще измества равновесието на хидрофобното несъответствие, а от друга, коничната му форма ще променя спонтанната кривина (фиг. 10B).



Фиг. 10. Активност на мембранните белтъци, зависища от физичното състояние на бислоя. Ефект на дължината на веригите на фосфатидилхолини (PC) върху действието на: (A) Ca²⁺-АТФаза [Lee, 1998]; (Б) Na⁺/K⁺-АТФаза със и без холестерол [Cornelius, 2001]. (В) профил на латералното налягане в трите характерни региона на бислоя [Mouritsen and Zuckermann, 2004]

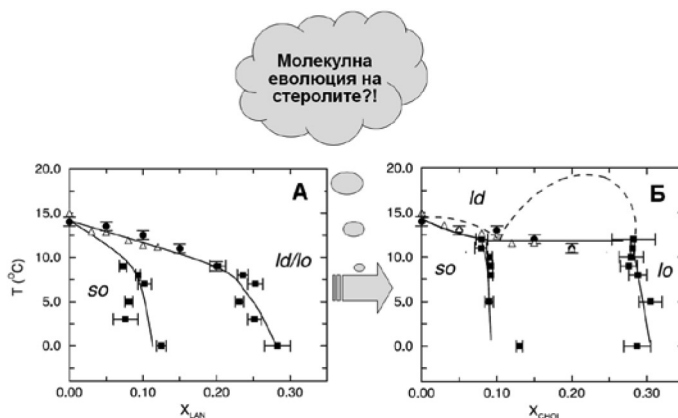
Един пример за латерална организация, индуцирана от холестерола, който директно касае темата за липидните салове [Simons and Ikonen, 1997], е представен на фиг. 11. Тя демонстрира обособяването на домени с микрометри и субмикронни размери в бислоя върху твърда подложка, съставен

от диолеил-фосфатидилхолин (DOPC), сфингомиелин (SM) и холестерол (фиг. 11А). Видно е, че след стандартното третиране с нейонен детергент (Triton X-100) при 4 °С домените остават непроменени по размери и форма, подобно на саловете, докато липидният материал между тях бива премахнат (фиг. 11Б) [Rinia et al., 2001].



Фиг.11. AFM изображения на бислой, получен от „салова“ смес на 1:1 DOPC/SM, съдържаща 25% холестерол: (А) преди обработка с детергент; (Б) след обработка с детергент; (В), (Г) профили на височината на слоя, прекарани през линията от горните фигури. Размерите на зрителното поле са $5 \times 5 \mu\text{m}$ [Rinia et al., 2001]

Същевременно трябва да отбележим, че се срещат и други гледища, насочени против преувеличаване ролята на холестерола, особено в сортирането на белтъците. Те се базират на данни, говорещи в полза на по-прякото участие на интегралните полипептиди в регулиране на дебелината на мембраните от екзоцитозния маршрут [Mitra et al., 2004]. Също така някои оспорват изобщо идеята, че стерол-зависимите клетъчни процеси са повлияни именно чрез промяната във флуидитета на мембраните. Според тях анализът на множество фенотипи, получени чрез мутации в синтезата на стеролите и сфинголипидите, показва тясна връзка на липид-белтъчните взаимодействия с тези процеси, без да е нужно постулирането на нехомогенности в бислоя [Guan et al., 2009]. Антони Ли и пък застъпва становището за допълнително специфично действие на холестерола, дължащо се на свързване към т. нар. *неануларни места* в белтъците [Lee, 2004]. Нови резултати и на други автори подкрепят донякъде това мнение [Singh et al., 2011].



Фиг. 12. Изменение на фазовото поведение на мембраните с еволюцията на стеролите. Фазови диаграми, получени с диференциална сканираща калориметрия, DSC (Δ), и ЯМР (\blacksquare, \bullet) за: (A) системата PPEt-PC/ланостерол; (Б) системата PPEt-PC/холестерол. Означенията са като на фиг. 8. Концентрацията на стеролите е в моларни части. Линиите са прекарани за удобство и следват общата картина, получена по метода Монте Карло (MC) за взаимодействията в липид-стеролни мембрани [Miao et al., 2002; Vist and Davis, 1990]

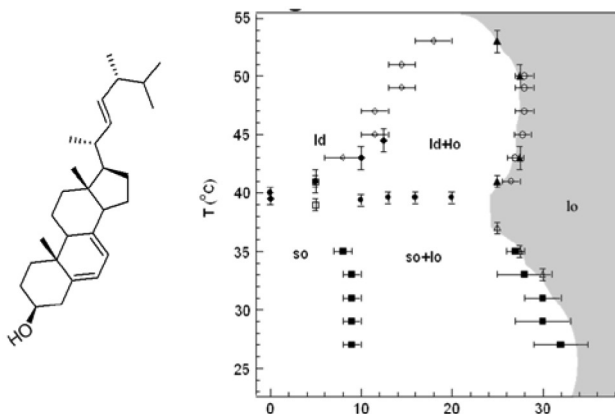
На фиг. 12 са изложени съответните фазови диаграми, построени въз основа на експериментални резултати, получени с различни техники. Те ярко демонстрират качествените различия в съотношението на фазите за двата типа липид/стеролни системи. Освен стандартните гелна (твърдо-подредена, so) и течнокристална (течно-неподредена, ld), в PPEt-PC/холестерол мембраните с над ~30% холестерол се среща и течно-подредената lo фаза. Тя е стабилна за широк температурен интервал под и над точката на топене на основния липид. Доказателството за нейната термодинамична устойчивост се заключава в добре изразените двуфазни граници, определящи съществуването съществуване на so/lo, а също и наличието на трифазна линия (фиг. 12Б). Независимо че за липид/ланостеролните мембрани при ниски температури и високи стеролни концентрации не са изключени lo състояния, трифазна линия не се наблюдава, което показва, че при високи температури тези състояния са неразличими от ld фазата. Такова фазово поведение на двете липид/стеролни системи се подкрепя и от теоретичните разглеждания на същата група [Miao et al., 2002]. По-нови данни, получени с рентгенова дифракция под малки (SAXS) и големи (WAXS) ъгли за сфингомиелин/холестеролни смеси, също са в съзвучие с диаграмата от фиг. 12Б [Quinn and Wolf, 2009].

Имайки предвид тези диаграми, изкушаващо е да приемем гледището на Блум, Моуритсен и сътр., че те отразяват биохимичната еволюция на стеролите. Наистина, по-богатото фазово поведение на липид/холестеролните мембрани е очевидно. Възникването на отчетливо дефинирана нова *течна*

фаза (I₀), при това *механично подсилена*, дава на тези мембрани предимството да заемат по-разнообразни форми и оттам да участват в по-широк кръг клетъчни дейности. Напълно в съгласие с идеите на Блох е тяхното мнение, че причините за такова поведение се крият в структурата на стеролите. При отработването на синтетичните пътища на този клас биомолекули Блох е изключително впечатлен от „избирателното деметилиране на едната страна от пръстеновата система, което заобля стеролната структура“. Той пише, че „последователното отстраняване на метилни групи под натиска на селекцията непрекъснато усъвършенства и в крайна сметка прави тази структура оптимално компетентна за действие в мембраната“, като „...биосинтезата завършва с холестерола, една молекула, оформена да оптимизира вандерваалсовите сили на привличане с фосфолипидните вериги в мембрания бислой“ [Bloch, 1983].

Така се налага убеждението, че разликата в отношението на ланостерола и холестерола към мембраните се дължи главно на техния строеж. От сравнението на химичната им конфигурация (фиг. 6) става ясно, че холестеролът е чувствително по-обтекаем. За разлика от него, ланостеролът притежава три вместо две аксиални метилни групи, стърчащи откъм едната страна на планарната стероидна система (т. нар. β-лице) и една метилна група – навън, откъм другата (т. нар. α-лице), където холестеролът е напълно „гладък“ (фиг. 14). Това придава на молекулата на ланостерола по-груба и обемиста форма, което не е от полза за образуването на I₀ фазата [Bloom and Mouritsen, 1995].

По силата на тези съображения би могло да се очаква, че един друг висш стерол – ергостеролът (срещащ се в по-низшите еукариоти), ще се държи подобно на холестерола. При ергостерола отново имаме налице една гладка страна на пръстеновата система, а двете допълнителни метилни групи са в опашката, която е подвижна и може да се подстройва (напасва) в зависимост от обкръжението. Действително, неговата експериментално получена фазова диаграма (фиг. 13) потвърждава тези предположения, тъй като приликата с диаграмите на холестерола (фиг. 8, 12Б) не подлежи на съмнение. Допълнителна поддръжка на горната теза идва от опитни данни, получени с лангмюрова техника. Те показват, че за разглежданите три стерола най-стабилни се очертават тези монослоеве, в които участва холестеролът (в концентрации 30 mol% за DPPC и 50 mol% за DMPC), особено при налягания от 30 до 35 mN.m⁻¹. Понеже такива налягания са именно характерни за естествените мембрани, това навежда на мисълта, че по този начин холестеролът осигурява подходящо микрообкръжение за правилното функциониране на някои сложни белтъчни ансамбли в бислоя [Sabatini et al., 2008].



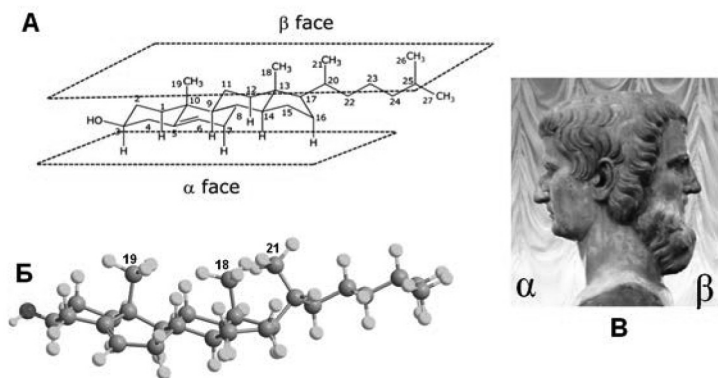
Фиг. 13. Структурна формула и фазова диаграма за смес от 1,2-palmitoyl-3-phosphocholine (DPPC) и ергостерол. Концентрацията на ергостерола е в mol%. Районът, който обхваща течно-подредената фаза lo, е даден в сиво [Hsueh et al., 2005]

От основен интерес е също така влиянието върху свойствата на мембраните и на други стероли, още по-близки по строеж до холестерола. Такива са непосредствените метаболитни прекурсори в синтеза му: 7-дехидростерола (7-dehydrocholesterol, 7-DHC) и дезмостерола (фиг. 6), и в литературата се срещат не малко работи, посветени на разгадаването на различията в тяхното действие. Докато в по-старите изследвания [Huster et al., 2005] се дискутират общите черти в сравнение с холестерола (тези стероли съдържат само една двойна връзка в повече), то с усъвършенстването на биофизичните подходи става възможно да се уловят по-големи подробности в механизмите на пертурбация на липидния бислой. Така например, Галя Станева и сътр. използват удачно съчетание от три независими метода – флуоресцентна микроскопия, рентгенова дифракция и ЕПР, за да покажат някои тънки особености в поддържането на течно-подредената фаза в гигантски везикули (GUV) [Staneva et al., 2010]. Тези особености обаче се оказват твърде съществени за състоянието на мембраните, респективно за активността на специфични белтъчни комплекси. Авторите стигат до извода, че дължащите се на тях дефекти във формирането на ЛС структурите в ембрионни клетки могат да бъдат причина за развитие на т. нар. Смит-Лемли-Опитц (Smith-Lemli-Opitz) синдром. Резултатите добре се съгласуват и с по-ранни наблюдения на други групи [Keller et al., 2004].

Накрая съм длъжен да обясня защо „лепнах“ този епитет на холестерола? Просто не издържах, тъй като приликата е зашеметяваща! Отдавна, дълбоко повлиян от разбиранията на такива големи учени като Пригожин [Пригожин и Стенджър, 1989], считам, че науката е неотделима част от културата. Всъщност само недоук човек може да си мисли обратното. Тази не-

разривна връзка не е нова, а съществува, откакто я има цивилизацията. В действителност, културата в основната си част е именно онова, което по различни пътища изкуството и науката изграждат в духовната сфера на човека. Оттук произтичат много важни последствия – двете подобласти взаимно се влияят и обогатяват. Това не бива да ни учудва, защото сме подчинени на единни, по-обща закони. Напротив, трябва да ни дава мотивация да търсим дълбоките им основи, да използваме интимните (subtle) отношения между тях, за да ги развиваме и занапред заедно. Абсолютно съм убеден, че аналогите не само между отделни части на науката, но и между науката и изкуството, могат да бъдат изключително плодотворни за решаването на много проблеми и за възхода на културата като цяло. Но все пак нека да видим по какво холестеролът прилича на Янус.

Съгласно руската енциклопедия по митология [Мифы-СЭ, 1987], двуликият Янус е старориталийско божество, първоначално символ на светлината и слънцето, което говори за древен соларен култ. По-късно той се превръща в амбивалентен бог на всяко *начало* и всеки *край*, страж на всеки *вход* и всеки *изход*, покровител на пътя и пътниците. Изобразяван е с две съединени, противоположни лица, едното брадато, а другото голобратно (фиг. 14В). Едното гледало към бъдещето, а другото – към миналото; едното – навън, а другото – навътре. Янус бил защитник на градските врати при мир и война, когато ставал *предводител* на бойците. На него бил именуван първият месец от годината (януари). Като бог на всяко начало бил създател (*инициатор*) на изворите и ручейте (*течащите води*). Затова негови съпруги били изворните нимфи, а синове – речните богове. По тези си признаци Янус се родее с един много по-стар култ към героя на водите Ованес (Ouanes на Беровуз, чието име е много близко до неговото), който по всяка вероятност е наслед-



Фиг. 14. Двете лица на холестерола: (А) номерация на въглеродните атоми в холестерола. Отдолу е „гладкото“ α -лице, а отгоре стърчат метилните групи на β -лицето; (Б) молекулен модел с ядра и връзки (ball and stick), в който трите важни метилни групи са номерирани, най-вляво е хидроксилната ОН група на полярната глава; (В) скулптура на двуликия Янус

ник на рибообразния шумеро-акадски Дагон, дал на хората цивилизацията (бихме могли да си мислим за *реда*).

Холестеролът наподобява Янус в пряк и преносен смисъл, той е носител на пряка и преносна *двуличност*. С други думи, приликата с Янус може да бъде разглеждана на две семантични нива: формално – „външно“, касаещо молекулната структура, и „вътрешно“ – функционално, отнасящо се до действието му. Така, като символ на амбивалентността на нещата, едното лице на Янус е голобраво, както гладко „обръснатото“ (от еволюцията) α -лице на холестерола, а другото е брадато, също като „обраслото“ със стърчащите метилни групи β -лице на важната молекула.

Още по-впечатляваща е аналогията, що се отнася до поведението на холестерола. Както видяхме, той има двойно отношение към липидите (бойците?), за които е предводител и инициатор на нова *течна* фаза (lo). Неговото двойно действие се изразява в механично подсилване чрез подреждане на веригите (бойния ред на фалангите?) и в поддържане на латералния флуидитет (течливостта) на мембраните (които може би са неговите нимфи?).

По този начин отново се сблъскваме с проблема за връзката структура–функции. И ако за Янус нивата, в които го разискваме, са постулирани (даже по-скоро изобразяването му, човешката представа за външния му вид е следствие от зададените му функции), то за холестерола е точно обратното – от физическото устройство (структурата) следва функцията. Но от друга страна, знаем, че структурата на холестерола е плод на еволюцията под действие на необходимостта от по-сложна роля, т.е. структурата и функцията взаимно се обуславят.

Очевидно холестеролът е доста по-важен от „Венеца на творението“ и ярванията му по простата причина, че нито една клетка от тялото не би била в състояние да съществува без него. Освен това той е истински, при него лъжа няма. А човешките богове също остаряват, превръщат се в *dei otiosi* [Елиаде, 1998], защото Времето и към тях е неумолимо.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mouritsen, O. G. Life as a Matter of Fat. The emerging science of lipidomics. Heidelberg, 2005.
- [2] Bloch, K. *Science*, 1965, **150**, 19.
- [3] Brown, M. S., and J. L. Goldstein. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, **96**, 11041.
- [4] Sprong, H., P. van der Sluijs, and G. van Meer. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 2001, **2**, 504.
- [5] Lodish, H., A. Berk, P. Matsudaira, C. A. Kaiser, M. Krieger, M. R. Scott, S. L. Zipursky and J. Darnell, *Molecular Cell Biology*, 5th ed., W.H. Freeman and Company, New York, 2003.
- [6] Simons K. and G. van Meer. *Biochemistry*, 1988, **27**, 6197.
- [7] Ohvo-Rekila, H., B. Ramstedt, P. Leppimaki, and J. P. Slotte. *Prog. Lipid Res.*, 2002, **41**, 66.
- [8] Paila, Y. D. and A. Chattopadhyay, In: *Cholesterol binding and cholesterol transport proteins. Structure and function in health and disease*, 2010, **16**, 439.

- [9] Harroun, T. A., J. Katsaras, and S. R. Wassall. *Biochemistry*, 2008, **47**, 7090.
- [10] Kochev, V. and A. Popatanasov. *Annuaire de l'Universite de Sofia "St. Kliment Ohridski"*, *Faculte de Physique*, 2012, **105**, 30.
- [11] Simons, K. and E. Ikonen. *Nature*, 1997, **387**, 569.
- [12] Bloch, K., Cholesterol, evolution of structure and function. Benjamin/Cummins, New York, 1985.
- [13] Alberts, B., A. Johnson, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, and P. Walter Molecular Biology of the Cell, 4th ed., Garland Publishing, Inc., New York, 2002.
- [14] Bloom, M. and O. G. Mouritsen, In: *Handbook of Biological Physics*, 1995, **1**, 65.
- [15] Nelson, D. L. and M. M. Cox, Lehninger Principles of Biochemistry, New York, 2005.
- [16] Margulis, L. Origin of Eukaryotic Cells, New Haven, 1970.
- [17] Margulis, L. and D. Sagan Microcosmos – Four Billion Years of Evolution from Our Microbial Ancestors, Berkeley, 1997.
- [18] Wheelis, M. L., O. Kandler, and C. R. Woese. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 1992, **89**, 2930.
- [19] Bloch, K. *Annual Review of Biochemistry*, 1987, **56**, 1.
- [20] Garrett, R. H. and C. M. Grisham Biochemistry, Orlando, 1998.
- [21] Summons, R. E., A. S. Bradley, L. L. Jahnke and J. R. Waldbauer. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 2006, **361**, 951.
- [22] Bloch, K. *CRC Crit. Rev. Biochem.*, 1979, **7**, 1.
- [23] Bloch, K. *CRC Crit. Rev. Biochem.*, 1983, **14**, 47.
- [24] Mouritsen, O. G. *Biochim. Biophys. Acta*, 2010, **1798**, 1286.
- [25] Yeagle, P. L., R. B. Martin, A. K. Lala, H.-K. Lin, and K. Bloch. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, 1977, **74**, 4924.
- [26] Dahl, C. E., J. S. Dahl, and K. Bloch. *Biochemistry*, 1980, **19**, 1462.
- [27] Mouritsen, O. G. and M. J. Zuckermann. *Lipids*, 2004, **39**, 1101.
- [28] Mannock, D. A., R. N. A. H. Lewis, and R. N. McElhaney. *Biophys.J.*, 2006, **91**, 3327.
- [29] Miao, L., M. Nielsen, J. Thewalt, J. H. Ipsen, M. Bloom, M. J. Zuckermann, and O. G. Mouritsen. *Biophys.J.*, 2002, **82**, 1429.
- [30] Tanford, C. *Science*, 1978, **200**, 1012.
- [31] Ipsen, J. H., G. Karlström, O. G. Mouritsen, H. Wennerström, and M. J. Zuckermann. *Biochim. Biophys. Acta*, 1987, **905**, 162.
- [32] Ipsen, J. H., O. G. Mouritsen and M. Bloom. *Biophys. J.*, 1990, **57**, 405.
- [33] Vist, M. and J. H. Davis. *Biochemistry*, 1990, **29**, 451.
- [34] Corvera, E., O. G. Mouritsen, M. A. Singer, and M. J. Zuckermann. *Biochim. Biophys. Acta*, 1992, **1107**, 261.
- [35] Trandum, C., P. Westh, K. Jørgensen, and O. G. Mouritsen. *Biophys. J.*, 2000, **78**, 2486.
- [36] Jensen, M. Ø., and O. G. Mouritsen, *Biochim. Biophys. Acta*, 2004, **1666**, 205.
- [37] Cantor, R. S. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1723.
- [38] Cantor, R. S. *Biophys. J.*, 2002, **82**, 2520.
- [39] Israelachvili, J. N., S. Marcelja and R. L. Horn. *Quart.Rev.Biophys.*, 1980, **13**, 121.
- [40] Marsh, D. *Biochim. Biophys. Acta*, 1996, **1286**, 183.
- [41] Lee, A. G. *Biochim. Biophys. Acta*, 1998, **1376**, 381.
- [42] Cornelius, F. *Biochemistry*, 2001, **40**, 8842.
- [43] Rinia, H. A., M. M. E. Snel, J. P. J. M. van der Eerden, and B. de Kruijff. *FEBS Lett.*, 2001, **501**, 92.
- [44] Mitra, K., I. Ubarretxena-Belandia, T. Taguchi, G. Warren, and D. M. Engelman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, 2004, **101**, 4083.
- [45] Guan, X. L., C. M. Souza, H. Pichler, G. Dewhurst, O. Schaad, K. Kajiwara, H. Wakabayashi, T. Ivanova, G. A. Castillon, M. Piccolis, F. Abe, R. Loewith, K. Funato, M. R. Wenk, and

- H. Riezman. (), Functional interactions between sphingolipids and sterols in biological membranes regulating cell physiology, *Mol.Biol.Cell*, 2009, **20**, 2083.
- [46] Lee, A. G. *Biochim. Biophys. Acta*, 2004, **1666**, 62.
- [47] Singh, P., Md. Jafurulla, Y. D. Paila, and A. Chattopadhyay. *Biochim. Biophys. Acta*, 2011, **1808**, 2428.
- [48] Quinn, P. J. and C. Wolf. *Biochim. Biophys. Acta*, 2009, **1788**, 1877.
- [49] Sabatini, K., J.-P. Mattila, and P. K. J. Kinnunen. *Biophys.J.*, 2008, **95**, 2340.
- [50] Hsueh, Y.-W., K. Gilbert, C. Trandum, M. J. Zuckermann, and J. Thewalt. *Biophys. J.*, 2005, **88**, 1799.
- [51] Huster, D., H. A. Scheidt, K. Arnold, A. Herrmann, and P. Müller. *Biophys.J.*, 2005, **88**, 1838.
- [52] Staneva, G., C. Chachaty, C. Wolf, and P. J. Quinn. *J. Lipid Res.*, 2010, **51**, 1810.
- [53] Keller, R. K., T. P. Arnold, and S. J. Fliesler. *J. Lipid Res.*, 2004, **45**, 347.
- [54] Пригожин, И., И. Стенджър, Новата връзка. Метаморфоза на науката. София, 1989.
- [55] Мифы народов мира, Советская энциклопедия, 2 тома, Москва, 1987.
- [56] Елиаде, М. Сакралното и профанното. София, 1998.

Дата на постъпване: 14.01.2014 г.

Рецензент: доц. Мирослав Карабалиев, Тракийски университет

THE SHAPE-SCHRÖDINGER EQUATION ON AN ELASTIC MEMBRANE

VICTOR ATANASOV

*Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Physics
Sofia University “St. Kliment Ohridski”*

Виктор Атанасов. УРАВНЕНИЕТО НА ФОРМАТА-ШРЬОДИНГЕР ВЪРХУ ЕЛАСТИЧНА МЕМБРАНА

Тук демонстрираме еквивалентност между уравнението на формата на еластична мембрана и квантовомеханичното двумерно уравнение на Шрьодингер за (квази-) частица върху повърхността на мембрана. Кривината на повърхността е свързана с неочаквано статично формирание подобно на конформон: концентрация на плътността на вероятността да се намери (квази-) частицата там, където е концентрирана еластичната енергия, или, с други думи, там, където кривината има максимум.

Victor Atanasov. THE SHAPE-SCHRÖDINGER EQUATION ON AN ELASTIC MEMBRANE

We demonstrate an equivalence between the elastic membrane shape equation and the quantum mechanical two dimensional Schrödinger equation for a (quasi-) particle on the surface of the membrane. Surface curvature is related to an unexpected static formation: the concentration of the expectation value to find a (quasi-) particle where the elastic energy is concentrated, namely where surface curvature has a maximum.

Keywords: membrane, shape equation, two dimensional Schrödinger equation, conformon

PACS numbers: 03.65.-w, 02.30.Hq, 02.40.Hw

For contact: Victor Atanasov, Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Physics, Sofia University “St. Kliment Ohridski”, 5, J. Bourchier, Blvd., Sofia 1164, Bulgaria,
Phone: +359 2 8161 847, E-mail: vatanaso@gmail.com

Setting any of the coordinates of a quantum system to zero is an act prohibited by the Uncertainty Principle due to Werner Heisenberg, a cornerstone principle of a viable quantum mechanical theory. Therefore the correct quantum description of a (quasi-) particle on a two dimensional surface (which can be severely curved) has to account for the embedding. Setting the off-surface coordinate to zero is prohibited, therefore the (quasi-) particle's wave function would be able to probe the surface for bending through the embedding space. Consequently, a geometrically induced term appears in the surface Schrödinger equation. The complete quantum procedure producing the two dimensional quantum equation is realized by constraints (external potentials [1]) forcing the system to occupy less degrees of freedom available for the (quasi-) particle, namely in two-dimensional electron (or hole) systems (2DES) such as those of graphene and graphene oxide.

Thus the (quasi-) particle's wave function is separable into surface and normal (off-surface) components. However, absent a truly two dimensional system that can be easily bent, the effect of geometric potential on the electronic band structure has been justifiably ignored in device engineering up to now.

Graphene and its oxide represent a class of materials which can display the effects produced by the geometric potential due to bending of the surface.

Specifically, the two dimensional form of sp^3/sp^2 hybridized carbon, known as graphene oxide, is a flexible 1 nm thick soft membrane embedded in three dimensional space. This is an example of novel material which carriers are of Schrödinger type.

The quantum dynamics of a *nonrelativistic* (quasi-) particle constrained to an arbitrary orientable surface is well explored: the curvature of the surface induces an attractive (has a minimum where maximally curved) geometric potential due to da Costa [1]

$$V_G = -\frac{\hbar^2}{2m^*} (H^2 - K),$$

where m^* is the effective mass of the particle, \hbar is the Planck's constant; $H = \frac{1}{2}(k_1 + k_2)$ and $K = k_1 k_2$ are the Mean and the Gaussian curvature of the surface, respectively. Here k_1, k_2 are the two position-dependent principal curvatures of the surface [2].

This potential is purely a result of particle confinement, and is independent of the electric charge of the particle; it is therefore the same for electrons and holes. It appears in the Schrödinger equation in curvilinear surface coordinates

This result is applicable in the limit $x_0 H \rightarrow 0$ where x_0 the thickness of the "two-dimensional" surface is and is the Mean curvature. Note x_0 corresponds to

the width of the normal to the surface quantum well in 2DES where particles are confined.

Now we reproduce the constrained quantum problem for the carriers confined in two dimensions [1]: separating the dependence of the wave function on surface and normal variables $\chi = \chi_t(q_1, q_2, t)\chi_n(q_3, t)$ we have a set of two equations determining the quantum evolution of the surface part χ_t and off-surface $\chi_n(q_3, t)$ part

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\Delta_S + (H^2 - K) \right] \chi_t = i\hbar \frac{\partial \chi_t}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\Delta_S = \sum_{i,j=1}^2 \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{g} g^{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} \right), \quad (2)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} + V_\lambda(q_3) \right] \chi_n = i\hbar \frac{\partial \chi_n}{\partial t}.$$

Please, keep these equations in mind in order to see the emerging equivalence between quantum and elastic properties.

Now we turn to the elastic energy of the membrane. The shape of membranes is due to the curvature of the membrane considered as a regular two-dimensional surface embedded in the Euclidean three-dimensional space. The elastic free energy of a piece of membrane is expressed in terms of the curvature invariant: the Gaussian curvature. The shape equation for the equilibrium conformation of membranes arises from a minimization technique.

The functional for the shape energy due to Ou-Yang and Helfrich is [3]

$$F = \frac{1}{2} k_c \iint (2H - c_0)^2 dS + \lambda \iint dS + \Delta p \int dV$$

where c_0 is the spontaneous curvature of the membrane's surface, k_c is the bending rigidity of the membrane, λ is the membrane's tensile strength or surface tension, Δp is the pressure difference between the upper and lower sides of the membrane.

Standard variational calculus computation $\delta F = 0$ yields the shape equation [3–5]:

$$2\lambda H - \Delta p = 2k_c \Delta_S H + k_c (2H^2 - 2K - c_0 H) (2H + c_0).$$

Here Δ_S is the Laplace-Beltrami operator. The shape equation is for the Mean curvature H .

Suppose the membrane is open and immersed in homogeneous medium, then the pressure difference vanishes $\Delta p = 0$. In case of vanishing spontaneous curvature $c_0 = 0$, which is only natural for symmetric membranes [3], the shape equation reduces to

$$\left[\Delta_s + 2(H^2 - K) \right] H(q_1, q_2) = \frac{\lambda}{k_c} H = \varepsilon^2 H. \quad (3)$$

Next, inserting $\chi_t = \psi(q_1, q_2) e^{\frac{iEt}{\hbar}}$ into (1) the stationary Schrödinger equation on the surface

$$\left[\Delta_s + (H^2 - K) \right] \psi(q_1, q_2) = \frac{2m^* E}{\hbar^2} \psi = \zeta^2 \psi. \quad (4)$$

The similarity between (3) and (4) is obvious for the stationary states of the Schrödinger equation. However, a factor of 2 stands in front of the geometric potential in the elastic shape equation.

This equivalence between these two equations is an example of the “*remarkable coincidence: The equations for many different physical situations have exactly the same appearance...this means that having studied one subject, we immediately have a great deal of direct and precise knowledge about the solutions of the equations of another.*” as Richard Feynman states in his famous course (V 2, ch. 12, p. 12–1).

Here see the profound meaning for the physics of membranes of the differential operator

$$\Delta = \Delta_s + \alpha(H^2 - K). \quad (5)$$

Here α is a parameter. Whenever we have a combined stationary elastic and quantum eigen-problem on a two dimensional open surface the following hold

$$\Delta_{\alpha=2} H = \varepsilon^2 H \Leftrightarrow \Delta_{\alpha=1} \psi = \zeta^2 \psi.$$

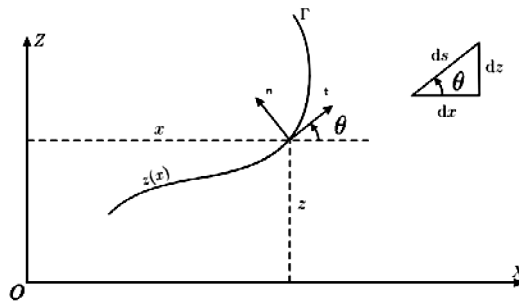


Fig. 1. The profile curve Γ

Here the correspondence goes in the following direction

$$\psi \infty H(q_1, q_2)$$

therefore we can assume that having a solution to the shape equation, we also have a solution to the Schrödinger equation on the surface. However, it is easier said than done. The shape equation is a fourth order (in terms of the position vector spanning the surface) nonlinear partial differential equation. The path to its solutions is far more complicated than to the solutions of the Schrödinger equation on the surface. We can reduce the complexity of the problem using the symmetries of the shape equation [6]. The symmetry group of the membrane shape equation (3) is restricted to the group of motions in R^3 whose basic generators v_j ($j = 1, \dots, 6$) and their characteristics Q_j are listed in the Table 1 due to [6].

Table 1. The generators and their characteristics of the group of motions in R^3 which is the symmetry group of the membrane shape equation. The surface profile is given in Monge representation $\bar{R}(x, y) = [x, y, z(x, y)]$

GENERATORS	CHARACTERISTICS
Translations	
$v_1 = \partial_x$	$Q_1 = -z_1 = -\frac{\partial z}{\partial x}$
$v_2 = \partial_y$	$Q_2 = -z_2 = -\frac{\partial z}{\partial y}$
$v_3 = \partial_z$	$Q_3 = 1$
Rotations	
$v_4 = x\partial_y - y\partial_x$	$Q_4 = yz_1 - xz_2$
$v_5 = x\partial_z - z\partial_x$	$Q_5 = x - zz_1$
$v_6 = y\partial_z - z\partial_y$	$Q_6 = y - zz_2$

Since we know the symmetry group of the shape equation, it is possible to look for the so-called group-invariant solutions of the equation, that is, the solutions, which are invariant under the transformations of the symmetry group [7]. Each group-invariant solution is determined by a reduced equation obtained by a symmetry reduction of the original one. Essentially, different group-invariant solutions correspond to the groups generated by the vector fields v_1 and $av_3 + v_4$ (the optimal system of one-dimensional subalgebras of the symmetry algebra of the shape equation), that is translationally-invariant and rotationally-invariant solutions.

Nevertheless, only a few analytic solutions to the shape equation are presently known. These are: spheres and circular cylinders, Clifford tori, Delaunay surfaces, circular biconcave discoids, nodoid-like and unduloid-like shapes, some types of Willmore and constant squared mean curvature surfaces as well as cylindrical surfaces. Besides for the spheres and circular cylinders, explicit parameterizations are available for the surfaces of Delaunay and the generalized cylindrical surfaces [8].

The axisymmetric membranes are surfaces of revolution obtained by revolving around the Z -axis its profile curve Γ laying in the XOZ -plane. If s denotes the arclength along the curve and $\theta(s)$ denotes the slope of the tangent to the curve with respect to the OX -axis measured counterclockwise, the following hold:

$$\frac{dz}{dx} = \tan(\theta).$$

One can represent the profile curve Γ also by the graph $(x, z(x))$ of the function $z = z(x)$ (see Fig. 1). Employing the calculation technique of [9], the shape-Schrödinger equation (3-5) reduces to the following nonlinear third-order ordinary differential equation:

$$\begin{aligned} \cos^3 \theta \frac{d^3 \theta}{dx^3} &= 4 \sin \theta \cos^2 \theta \frac{d^2 \theta}{dx^2} \frac{d\theta}{dx} - \cos \theta \left[\sin^2 \theta - \left(1 - \frac{\alpha}{4}\right) \cos^2 \theta \right] \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^3 \\ &- \frac{2 \cos^3 \theta}{x} \frac{d^2 \theta}{dx^2} + \left(3 + \frac{\alpha}{4}\right) \frac{\sin \theta \cos^2 \theta}{x} \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \left(\varepsilon^2 - \frac{\left(1 - \frac{\alpha}{4}\right) \sin^2 \theta - \cos^2 \theta}{x^2} \right) \cos \theta \frac{d\theta}{dx} \\ &+ \left(\varepsilon^2 - \frac{\frac{\alpha}{4} \sin^2 \theta + \cos^2 \theta}{x^2} \right) \frac{\sin \theta}{x}. \end{aligned}$$

The solution to the shape-Schrödinger equation for a rotational surface is

$$\psi_{\alpha=1} \infty H_{\alpha=2}(x) = -\frac{1}{2} \left[\cos \theta \frac{d\theta}{dx} + \frac{\sin \theta}{x} \right].$$

The solutions to θ having the property of non-constant mean curvature $H(x)$ is an open problem and will be discussed elsewhere.

In conclusion, we state the main observation in the paper: the shape equation for an elastic open membrane is equivalent to the Schrödinger equation on the surface. The main consequence is the concentration of the probability density for a (quasi-) particle on the surface where its curvature has a maximum (the elastic energy has a local maximum). Similar mechanism in one dimension is reported in [10].

REFERENCES

- [1] Jensen, H., Koppe, H. *Ann. Phys.*, 1971, **63**, 586; da Costa, R. C. T. *Phys. Rev. A*, 1981, **23**, 1982.
- [2] Spivak, M. A. Comprehensive introduction to differential geometry. Boston, 1999.
- [3] Ou-Yang Zhong-can, Helfrich, W. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**, 2486.
- [4] Nelson, D., Piran, D.R., Weinberg, S. *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*. Singapore, 2004.
- [5] Helfrich, W.A. *Naturforsch.*, 1973, **28c**, 693; 1974, **29c**, 510.
- [6] Vassilev, V. M., Djondjorov, P. A., Mladenov, I. M. In: *Geometry, Integrability and Quantization*, I. Mladenov and Manuel de Leon (Eds), SOFTEX, Sofia 2005, pp 1.
- [7] de Matteis, G., In: *Nonlinear Physics: Theory and Experiment II*, M. Ablowitz, M. Boiti, F. Pempinelli and B. Prinari (Eds.), WorldScientific, Singapore, 2002, pp 221; (arxiv: cond-mat/0201044).
- [8] Mladenov, I., Hadjilazova, M. *Multifaceted Elastica*. Sofia, 2013. (in Bulgarian)
- [9] Hu, J.-G., Ou-Yang, Z.-C. *Phys. Rev. E*, 1993, **47**, 461.
- [10] Dandoloff, R., Balakrishnan, R. *J. Phys. A*, 2005, **38**, 6121; *Nonlinearity*, 2008, **21**, 1.

Received: : 06.01.2014

Referrer: Prof. D.Sc. Stoycho Yazadjiev

УСВОЯВАНЕ НА ПОНЯТИЕТО „ПОЛЕ“ ПРИ ИЗУЧАВАНЕ НА ЕЛЕКТРОМАГНИТНИТЕ ЯВЛЕНИЯ В СРЕДНОТО УЧИЛИЩЕ

ВЕСЕЛА ДИМОВА ¹, СНЕЖАНА КИРОВА ²

¹ Катедра „Методика на обучението по физика“
Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“
² 69. СОУ „Димитър Маринов“, София

Весела Димова, Снежана Кирова. УСВОЯВАНЕ НА ПОНЯТИЕТО „ПОЛЕ“ ПРИ ИЗУЧАВАНЕ НА ЕЛЕКТРОМАГНИТНИТЕ ЯВЛЕНИЯ В СРЕДНОТО УЧИЛИЩЕ

Статията третира проблема за усвояване на понятието „поле“ при изучаване на електромагнитните явления в средното училище. В методическия анализ на проблема използваме обобщени планове за основните структурни елементи на физичното знание, изучавани в училище. Проследява се как се въвежда и развива това понятие в задължителната подготовка по физика в курса „Човекът и природата“ (5. и 6. клас) и „Физика и астрономия“ (7.–10. клас).

Vessela Dimova, Snejana Kirova. ASSIMILATION THE CONCEPT OF „FIELD“ IN STUDYING THE ELECTROMAGNETIC PHENOMENA IN HIGH SCHOOL

This article addresses the problem of learning the concept of „field“ in the study of electromagnetic phenomena in the school. In the methodological analysis of the problem we use some generalized plans for the structural elements of physical knowledge taught in high school. We traced how to enter and develop this concept in the compulsory training in physics in the course „Man and Nature“ (5. and 6. Grade) and „Physics and Astronomy“ (7.–10. Grade).

Keywords: Physics education, methodological knowledge, the concept of field

PACS numbers: 01.04.Ej

За контакти: Весела Димова, Катедра „Методика на обучението по физика“, Физически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. „Джеймс Баучер“ 5, София 1164, тел. +359 2 8161 882, E-mail: vdimova@phys.uni-sofia.bg

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Още в началното училище учениците се сблъскват с проблема за описание и изучаване на невидимото. Във възрастта, когато подрастващите възприемат действителността най-вече със сетивата си, в уроците по „Човекът и природата“ (5. и 6. клас) те започват да използват физичните понятия „сила“, „енергия“, „атом“.

Известно е, че всеки индивид повтаря в съкратена форма историческото развитие на човечеството, за да достигне в зряла възраст в неговото съвремие и да внесе своя дял в живота на цялото. В учебно-познавателния процес всеки ученик по свой начин изживява онзи етап от развитието на научната мисъл, когато хората са се опитвали да обяснят „действието от разстояние“. Логическата последователност на изложението на този проблем в учебниците за средното училище, както и напътстващата роля на учителя, подпомагат усвояването на понятието „поле“ от учениците.

В 7. клас по учебната дисциплина „Физика и астрономия“ се въвежда понятието „магнитно поле“ и се залага идеята учениците не само да могат да го формулират, но и да изградят умения да си служат с него при качественото описание на магнитните явления. Известно е, че обяснителната сила на ума се пробужда едва към 14.–15. година. Именно тогава (в 9. клас) е заложено по учебната дисциплина „Физика и астрономия“ да се изучават позадълбочено електромагнитните явления с помощта на широко застъпената идея за поле – електростатично, магнитно и електромагнитно.

В статията ще направим методически преглед на проблема за въвеждане и развитие на понятието „поле“ в средното училище, по-специално на електромагнитното поле, което се изучава по-цялостно и продължително в училищния курс по физика.

2. МЕТОДИЧЕСКИ АНАЛИЗ НА ПРОБЛЕМА ЗА ИЗУЧАВАНЕ НА ПОНЯТИЕТО „ЕЛЕКТРОМАГНИТНО ПОЛЕ“ В ЗАДЪЛЖИТЕЛНАТА ПОДГОТОВКА ПО ФИЗИКА В СРЕДНОТО УЧИЛИЩЕ

2.1. ФИЗИЧНИТЕ ПОНЯТИЯ В СИСТЕМАТА ОТ ЗНАНИЯ ЗА ПРИРОДАТА В УЧЕБНОТО СЪДЪРЖАНИЕ ПО ФИЗИКА

Способността на човека да мисли с помощта на понятия се развива постепенно и преминава през няколко етапа [1]: възприятие, представа, образуване на понятието, усвояване на понятието. А способността на човека да борави с абстрактни понятия се появява още по-късно. Такъв е случаят с физичното понятие „поле“, за което човек няма опора на сетивното въз-

приятие. Това трябва да се има предвид при изучаване на електричните и магнитните явления до 8. клас.

Самото въвеждане на това понятие в науката свидетелства за това какъв продължителен път изминава научната мисъл и колко опосредствено става човешкото познание в края на XIX и началото на XX век. През този исторически период изучаването на действителността навлиза в нов стадий: човек търси начин да опознае в такава дълбочина материалния свят, за която не са достатъчни наличните му методи, средства, подходи. Възникналите тогава нови теории за строежа на материята и за пространство-времето доведоха до скок не само в областта на науката (физика), до бурно развитие на техниката, но породиха и своеобразна „саморефлексия“ на науката – разработи се полето на методологията и философията на науката. Това бе необходимо, за да се преосмисли мястото и значението на научното познание, начините за достигане до истините за природата, ролята и отговорността на човека в целокупния живот. Това е необходимо да се извърши днес и в областта на образованието – често задаваният от учениците въпрос „Защо да учим?“ засяга проблема за смисъла, не просто за формата или съдържанието на определено знание.

При преподаването на тези нови за досетивното мислене понятия трябва да се има предвид още нещо. В науката се въвеждат понятия и се градят теории, които помагат на човека да опознае действителността и да изгради един разумен живот, в който има място за всички. Ние често забравяме факта, че човешкото познание е частично, ограничено, че то се развива непрекъснато и понятията и представите, върху които се основава постройката на научните истини, се менят. Те помагат да се разбере действителността, но не разкриват същността на нещата. Всичко, което се изучава в училище, е един модел, едно колективно постижение, споделен опит на човека да разбере света и да изпълни своето предназначение в него, един обединяващ език, който се оказва приемлив на този етап от развитието на човечеството. Както пише Файнман: „Всяка крачка в изучаването на природата – това е винаги само *приближаване* към истината, по-точно към това, което считаме за истина“ [2, 17]. И по-нататък: „Ние продължаваме да вървим по този път, защото по него все още стават открития“ [2, 90]. Науката като форма на познание се утвърди и заема своето достойно място в човешката дейност изобщо именно с това, че дава възможност да се обедини човечеството не върху една „красива теория“ (в смисъла на А. Айнщайн – отличаваща се с логическо изящество и простота), не и върху идеите на знаменити личности, а върху основата на един всепризнат авторитет – Природата. Ако научното познание достигне момент, в който този принцип се наруши, и започне да служи на частни интереси или да бъде в ущърб на природата, то ще претър-

пи коренно преобразование. Ако науката не може да обедини хората, ако не помага да се решат глобалните проблеми на човечеството, тя ще изгуби мястото и значенето си в социалното битие на човека. И историята ни учи на това – никое учение не може да издържи проверката на времето, ако няма за своя върховна цел разширяване на съзнанието на всички индивиди и повишаването на качеството на целокупния живот. Защото всяко нещо, до което човешкото съзнание се докосва, има форма, съдържание и смисъл. Естествените процеси на живота протичат така, че това триединство да бъде в хармония и човек винаги е търсил да изрази определена идея в съответстваща ѝ форма. Реформите в коя и да е област на човешкия живот са израз на този стремеж.

С подобен проблем се сблъскваме и при изучаване на дадено физично понятие, в което е вложено определено съдържание и смисъл – именно затова познаването и използването на дадено понятие още не показва, че човек е вникнал в съдържанието му и разбира същността на протичащите явления. При разглеждането на дадено понятие трябва да отчитаме следните негови характеристики: обем, съдържание и връзка с други понятия. Обемът включва множеството от всички обекти, които притежават общи свойства и са обединени от понятието, при това трябва да имаме предвид, че родово-видовата връзка, която се използва за определяне на тези обекти и свойства, има относителен характер. Съдържанието на понятието е множеството от общите, съществени свойства на тези обекти, като определението на понятието включва само част от свойствата, включени в съдържанието на понятието.

Когато става въпрос за понятие, с което се опитваме да изразим универсални свойства на материята, трябва да имаме предвид и идеята за фундаменталност. Както посочва Христо Попов [3], „фундаментални в една система от понятия са онези, за които в нейните рамки не съществуват по-обща понятия, които могат да се използват в определенията им“. И още: „Както за философските категории, така и за фундаменталните понятия на всяка наука (в частност на физиката), е вярно, че те могат да се определят само чрез установяване на такива отношения между тях, които биха отразявали обективно съществуващи отношения между явленията“. В класическата електродинамика фундаменталните понятия са две – „електричен заряд“ и „електромагнитно поле“. Това отразява нашето разбиране за двете форми на проява на материята. Съпоставянето им в урок за обобщение има мирогледно значение. По-долу представяме една възможност за тяхното обобщено разглеждане.

Електричен заряд (като свойство на телата и частиците)

- Електричните заряди са два вида — положителни и отрицателни.
- Няма безмасови заредени частици.
- Взаимодействието на два заряда не зависи от наличието на други около тях.
- Всяко наелектризирано тяло се характеризира с величината електричен заряд, която има следните свойства: зарядът не зависи от скоростта на тялото; съществува *елементарен електричен заряд* $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C; зарядът е адитивна величина; зарядът на системата, която не обменя частици, е постоянен с времето.

Електромагнитно поле (като форма на материята)

- Има две проявления: електрично и магнитно поле.
- Източници на полето са електричните заряди.
- Може да се разпространява далеч от източника.
- Проявява се чрез силите, с които действа на зарядите, поставени в него.
- Разпространява се със скоростта на светлината.
- Характеризира се с две основни векторни величини: *интензитет* и *магнитна индукция*.
- Поле, създадено от *точков източник* (или *токов елемент*).
- Поле, създадено от няколко източника (принцип на суперпозицията).
- Полето като носител на енергия.

В училищния курс по физика изучаването на електричния заряд предхожда по време изучаването на полето. Тези две понятия не са равнопоставени от гледна точка на опита на учениците – житейски и в учебно-познавателен смисъл. Едновременното им разглеждане в урока за обобщение допринася за изграждане на единна представа за материята, защото, както вече бе отбелязано, съдържанието на фундаменталните понятия може да се определи само чрез разкриване на отношенията между тях.

Освен отношението между посочените две понятия, обединени от тази особеност, че са фундаментални в рамките на определена теория, трябва да разгледаме онтодидактически и въпроса за връзката им с понятията в електродинамиката, посочени като основни нови за 9. клас в държавните образователни изисквания [4], отнасящи се до: източниците на полето (заряд на тяло, точков заряд), самото поле (електростатично поле, силова линия, интензитет и потенциал на електричното поле, електрична потенциална енергия, магнитно поле, индукционни линии, магнитна индукция,

електромагнитно поле), свойства на веществата и електромагнитни явления (електростатична индукция, поляризация на диелектрик, електричен дипол, електромагнитна индукция, електромагнитна вълна, монохроматична вълна), уреди (кулонова везна, кондензатор, трансформатор).

2.2. РОЛЯТА НА ОБОБЩЕНИТЕ ПЛАНОВЕ ЗА ИЗУЧАВАНЕ НА СТРУКТУРНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ НА ФИЗИЧНОТО ЗНАНИЕ ПРИ ФОРМИРАНЕ НА ПОНЯТИЕТО „ЕЛЕКТРОМАГНИТНО ПОЛЕ“

За усвояване на понятията във физиката дидактиците препоръчват да се използват т. нар. *обобщени планове*. Например знанията за дадено физично явление включва следните елементи [5, 37]:

1. Откриване на външните признаци на явлението.
2. Изясняване на условията, при които протича то.
3. Изследване на явлението в лабораторни условия или запознаване с резултатите от такова изследване.
4. Определяне на физичните величини, които количествено характеризират явлението, и изразяване на връзките между тях (с помощта на формули, графики).
5. Обяснение на явлението (разкриване на същността на явлението, вътрешният механизъм на неговото протичане въз основа на известните физични теории).
6. Изясняване на връзките на даденото явление с други явления.
7. Запознаване с най-важните приложения на явлението в практиката.

Обобщените планове помагат на учителите да разгледат в по-голяма пълнота и да систематизират знанията за определена област природни явления, да организират дейността в час, като разположат елементите на физичното знание в такава последователност, която да отговаря на целите на учебно-познавателния процес. А също така – да се ориентират в това кои елементи от това знание в каква степен се изучават в различните нива на подготовка – задължителна и профилирана, и в различните класове от задължителната подготовка по физика. Когато тези обобщени планове се знаят и целенасочено се следват и от учениците, това облекчава ученето.

Подобен план може да бъде създаден и за изучаване на физичните полета. Той трябва да бъде цялостно реализиран в гимназиалния етап на средното образование. Някои моменти от този план се откриват в обобщителните уроци, където учебното съдържание за електромагнитните явления се систематизира (с помощта на таблици) чрез показателите за сравнение на изучените полета. Така се разкрива съдържателната страна на понятието „поле“.

Примерен план за изучаване на понятието „поле“

1. Наименование на полето.
2. Източници на полето.
3. По какъв начин се изучава и върху какви обекти действа.
4. Характеристики (количествено или качествено описание) на полето.
5. Онагледяване на полето – с помощта на силови линии.
6. Основни закони, с които се представят свойствата на полето, изразяващи главно отношението между двете форми на материята.
7. Опити – исторически и съвременни, свързани с установяване и изучаване на свойствата на полето.
8. Връзка на понятието „поле“ с други понятия.
9. Обяснение на взаимодействията в природата посредством понятието „поле“ – обмен на виртуални частици.
10. Приложение на понятието при обяснение на природни явления, в техническите устройства и при изграждане на съвременна научна картина на света.

Изброените елементи могат да бъдат размествани в процеса на изучаване на този обект (поле) и да бъдат изпълвани с различно съдържание съобразно целите на определен етап от усвояване на понятието.

От методологична гледна точка е важно да се проследят връзките и отношенията в една система от понятия, върху която се изгражда дадена физична теория за определена област природни явления. При изучаването на понятието „електромагнитно поле“ последователно се разкриват връзките му със следните групи понятия:

- По отношение на фундаменталността при изучаване на електромагнитните явления – *заряд*.
- По отношение на основата на електродинамиката като физична теория – *електростатично взаимодействие, магнитно взаимодействие между постоянни токове, електромагнитна индукция, ток на отместване*.
- По отношение на количественото описание на електромагнитните явления – *електричен заряд, интензитет, магнитна индукция, електростатична сила, магнитна сила, работа, енергия*.
- По отношение на начините за онагледяване – *силови линии, индукционни силови линии*.
- По отношение на изучаването на полето – *пробен заряд, токов елемент, магнитна стрелка*.
- По отношение на методологични и философски идеи, с които е свързано понятието – *вещество, взаимодействие, пространство, време*,

точков заряд, силово поле, кванти на полето, фотони, гравитационно поле.

- По отношение на приложението на понятието в бита и техниката – *проводник, диелектрик, кондензатор, електромотор, пара- и ферромагнити, електрически трептящ кръг, електромагнитна вълна, електромагнитен спектър и др.*

2.3. ВЪВЕЖДАНЕ И РАЗВИТИЕ НА ПОНЯТИЕТО „ЕЛЕКТРОМАГНИТНОТО ПОЛЕ“ В УЧИЛИЩНИЯ КУРС ПО ФИЗИКА

Изучаването на понятието „поле“ се подготвя още при разглеждане на механичните явления с въвеждането на величината *сила* като „мярка за действието върху дадено тяло“ (6. клас). Посочва се, че резултатът от това действие е изменението на състоянието на тялото – промяна на скоростта и/или посоката на движение, или деформация. Изброяват се и елементите на силата: големина, посока и приложна точка. Използвайки обобщения план за физична величина, може да кажем, че в един урок („Сили“) се излагат почти всички елементи на тази величина: наименование, означение, определение, единица ([N, нютон], съответно със своето означение), уред за измерване на числената стойност на величината. В следващите уроци се разглеждат няколко сили: еластична сила, сила на триене, тегло, изтласкваща сила, сила на тежестта, електрична и магнитна сила. Интерес за нашето изследване представляват последните три сили, които описват взаимодействия от разстояние. При изучаване на тези сили се въвеждат понятията: наелектризиране на телата, електричен заряд, положителен и отрицателен заряд, сили на привличане и отблъскване, електрон, електричен ток, електрична енергия, магнити, електромагнит, Земята като магнит. Уточнява се и посоката на електричните и магнитните сили, както и зависимостта на големината им от разстоянието между взаимодействащите си тела. В следващия раздел се изучава строежът на веществата (прости и сложни), гравитационните частици на веществата, агрегатните състояния и химичните промени на веществата.

Учениците започват да си служат с понятието „поле“ при описание на „взаимодействието от разстояние“ по „Физика и астрономия“ в 7. клас, където се въвежда понятието „магнитно поле“ около всеки магнит и около намотка (проводник) с ток. Тук в два урока („Магнитно действие на тока, който тече по намотка“ и „Електромотор“) се дават основните знания за този обект: източник на полето (постоянен магнит, проводник с ток, магнитно поле на Земята – *обем на понятието*), онагледяване (силови линии); опити, с които се доказва наличието на полето (привличане и отблъскване между постоянни магнити, между магнит и намотка, по която тече електричен ток; привличане на железни стърготини от магнит и от проводник, по който тече

електричен ток); описание на действието на магнитното поле върху магнитна стрелка, постоянен магнит и проводник с ток; закон за магнитната сила, действаща върху проводник, по който тече ток (качествено); описание на принципа на действие на електромотор и на електромагнитно реле.

В следващия раздел знанията на учениците се обогатяват с изучаване на светлината – праволинейно разпространение на светлината, скорост на светлината във вакуум, спектър на светлината, отражение и пречупване. В раздела „От атома до космоса“ се изучава строежът на атома (модел на Ръдърфорд) и строежът на Слънчевата система, въвеждат се понятията: елементарен електричен заряд, радиоактивност, ядрен синтез, гравитационно привличане. Разглеждането на строежа и развитието на Вселената в този раздел помага да се изгради представа у учениците за единството на света и за единния подход, който използва науката, за да опише много малките природни обекти и безкрайно големите космични тела. Един съществен елемент от тази картина за света заема описанието на основните взаимодействия в природата посредством понятието „поле“.

В 9. клас по „Физика и астрономия“ знанията на учениците относно понятието „магнитно поле“ се надграждат, като се разглеждат свойствата и закономерностите на полето количествено: въвежда се величината „магнитна индукция“; формулира се законът на Ампер за магнитната сила, действаща върху проводник с ток; описва се взаимодействието между два проводника, по които тече ток. Изучаването на понятието „магнитно поле“ се извършва по аналогия с „електростатично поле“, изучено в началото на учебната година. То обхваща следните елементи: източници на електричното поле, върху какво действа, как се изучава, характеристики на полето (интензитет и потенциал), интензитет на точков заряд, представяне на полето с помощта на силови линии, действие на електричното поле върху заряд, проводник и диелектрик, електрична потенциална енергия, енергетично описание на свойствата на полето, кондензатори, трансформатори. Отношенията между двете полета (електрично и магнитно) се разкриват при изучаване на явлението електромагнитна индукция (а по-късно – на понятието „вихрово поле“) и особено в последния раздел „Електромагнитни вълни“.

В 10. клас в ядро на учебното съдържание „Светлина“ се изучават оптичните явления, където се проследяват корпускулярните, вълновите и квантовите представи за светлината. Светогледно значение има изложението на проблема за квантовата природа на материята, която обединява понятията за вещество и поле. А темите, включени в ядрото „От атома до космоса“, дават възможност този въпрос да се разгледа още по-пълно във връзка с изучаване на явлението аниhilация при елементарните частици, както и при описание на фундаменталните взаимодействия посредством квантите на изучените физични полета (фотони, глюони, W- и Z-частици, гравитони).

По-долу се проследява последователността при изграждане на понятието „поле“ в училищния курс по физика, задължителна подготовка:

5. клас – Гравитационни сили.

6. клас – Взаимодействие от разстояние. Сила на тежестта, електрични и магнитни сили.

6. клас – Наелектризиране на телата. Електричен заряд.

7. клас – Магнитно поле, създадено от постоянен магнит.

7. клас – Магнитно поле, създадено от постоянен ток.

7. клас – Праволинейно разпространение на светлината, скорост на светлината във вакуум.

9. клас – Електростатично поле.

9. клас – Еднородно (хомогенно) поле.

9. клас – Електромагнитна индукция.

9. клас – Вихрово магнитно поле.

9. клас – Вихрово електрично поле.

9. клас – Електромагнитно поле.

10. клас – Гравитационно поле.

10. клас – Обобщение: фундаментални взаимодействия, физичното поле като преносител на взаимодействията, кванти на полето.

2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Понятието „поле“ играе важна роля в общата картина на света, която изгражда съвременната наука. То се използва не само за описание и обяснение на основни явления във физиката, но и в другите природни дисциплини, а последователното му усвояване в курса по физика създава предпоставки за пренасяне на умения за изучаване на действителността във всички области на науката. Затова важно значение има разглеждането му в онтодидактически и методически аспект всеки път при промените в образователната система. Независимо от структурата на дадено учебно съдържание приносът на всеки учител за постигане на достъпност, трайност и приложимост на знанията от страна на неговите възпитаници се състои именно в това да намери логическата последователност, единната схема, обобщения поглед, с които да представи елементите на физичното знание и да организира учебно-познавателната дейност на учениците. При изпълнение на тази задача в помощ на учителя са обобщените планове за усвояване на физичните явления, величини, закони, към които може да се отнесе и този за изучаване на понятието „поле“.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кирова, С. Дипломна теза: „Понятието *поле* в раздела „Електродинамика“ по Физика и астрономия, 9.клас, задължителна подготовка“, София, 2008.
- [2] Файнман, Р., Р. Лейтон, М. Сендс. Файнманови лекции по физика, т.1, София, 1970.
- [3] Попов, Хр. Фундаментални понятия на електродинамиката. *Физика*, 1994, **1**.
- [4] Учебни програми IV част за задължителна и профилирана подготовка IX, X, XI и XII клас, Културнообразователна област: Природни науки и екология. Главна редакция на педагогическите издания към МОН, София, 2003.
- [5] Кюлджиева, М. Дидактика на физиката в средното училище. Шумен, 1997.
- [6] Усова, А. Теория и методика обучения физике. Санкт Петербург, 2002.
- [7] Димитрова, В., Л. Иванова. Годишник на СУ „Св. Кл. Охридски“, Физически факултет, 2012, **105**.
- [8] Учебници за СОУ: „Човекът и природата“, 5.–6. клас, „Физика и астрономия“, 7.–10. клас, задължителна подготовка.

Дата на постъпване: 18.02.2014 г.

Рецензент: доц. д-р Мая Гайдарова

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“, ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Обхват на списанието. *Годишникът* включва всички научноизследователски направления във Физическия факултет. Той се издава веднъж годишно. Публикуването в него е бесплатно.

Изисквания към статиите. Статиите се изпращат по електронната поща на главния редактор (vrorov@phys.uni-sofia.bg). Представянето включва текста, написан на Word в DOC формат, с включени фигури (вж. Template във web-страницата на Годишника), фигурите в отделни файлове, както и придружаващо писмо с електронните адреси на трима потенциални рецензенти.

Изисква се ръкописът да не е бил и да не бъде публикуван в никое друго издание. Всички ръкописи ще бъдат рецензирани. Авторите ще бъдат уведомени при одобряване на статиите за публикуване. Редакторите си запазват правото да редактират ръкописите, когато е нужно, и да връщат тези, които не отговарят на изискванията и обхвата на списанието.

Авторите отстъпват авторските права върху ръкописа на Физическия факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски“. Това включва и правата за адаптиране и оформяне на статията с цел използване на компютърни програми и системи, необходими при отпечатването.

Подготовка на ръкописа. Желателно е ръкописите да не са по-големи от 20 стр. Те трябва да са напечатани едностранно на листове А4 и с достатъчно широки полета. Ръкописът трябва да има следната структура: заглавие, автор(и), месторабота, абстракт на английски, абстракт на български, PACS номер, ключови думи (на английски), основен текст, благодарности, допълнения, литература (вж. Template). Името, пълен пощенски адрес, телефонен и факс-номер и електронен адрес на автора за кореспонденция трябва да са изписани на първата страница като бележка под черта.

Фигурите трябва да са поставени в текста, близо до първото им споменаване. Те трябва да са с високо качество (резолюция не по-малко от 300 dpi) и се представят в отделни файлове в EPS формат (за векторните изображения – черно-бели чертежи и графики) и JPG или TIF формат (за растерните изображения – снимки, рисунки). Всички цветни фигури трябва да са конвертирани в черно-бели.

Таблиците да са с минимален брой разграничителни линии, да са поместени в текста, близо до техния коментар и отделени с известно разстояние отгоре и отдолу. *Забележките под черта* да са минимален брой, кратки и последователно номерирани. *Литературата* да се цитира в квадратни скоби, например [3], [1, 3], [5, с./р. 98], [12, гл./Ch. 2.11], като номерирането е последователно, по реда на цитирането.

Примери за оформяне списъка на литературата:

[1] Haake, F. Quantum Signatures of Chaos. Berlin, 1991.

[2] Berlad, G. I., A. P. Dar, G. M. Eilam. *Phys. Rev. D*, 1980, **22**, 7, 1547.

[3] DeWitt-Morette, C. In: *NATO ASI Series B: Physics*, 1997, **361**, 51.

За по-подробна информация относно подготовката на ръкописа, моля, контактувайте с редакторите на адрес annuaire@phys.uni-sofia.bg или cvet@phys.uni-sofia.bg.

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITE DE SOFIA
"ST. KLIMENT OHRIDSKI", FACULTE DE PHYSIQUE

Scope of the journal. The *Annuaire* covers all areas of research at the Faculty of Physics. It is published once a year. There is no page charge.

Submission of papers. The papers are to be submitted by e-mail to the Editor-in-Chief (vpopov@phys.uni-sofia.bg). The submission of a paper includes the paper in Word DOC format with inserted figures (see Template), the figures as separate files, and a cover letter with the e-mail addresses of three potential Referees.

The submission of a paper implies that it has not been published previously, nor has been submitted for publication elsewhere. All papers will be subjected to a peer review. The authors will be notified of the acceptance of the paper. The Editors reserve the right to edit papers, where necessary, and refuse papers, which do not satisfy conditions of standard or contents.

The acceptance of a paper implies that the authors transfer the copyright to the Faculty of Physics of St. Kliment Ohridski University of Sofia including the right to adapt the paper for uses in conjunction with computer systems and programs, and also reproduction or publication in machine-readable form and incorporation in retrieval systems.

Manuscript preparation. The manuscripts should be no longer than 20 pages. The manuscripts must be typed on one side of A4 paper with wide margins.

The manuscript should have the following structure: Title, Author(s), Affiliation(s), Abstract in English, Abstract in Bulgarian, PACS codes and keywords, Main text, Acknowledgements, Appendices, References.

The name, complete postal address, telephone and fax numbers and the e-mail address of the corresponding author should be given as a footnote on the first page of the manuscript.

Figures must be inserted in the manuscript near their first reference with captions just below the figures. High-quality figures (at least 300 dpi) must be provided in the submission as separate files in EPS format (for black and white figures) and JPG or TIF format (for grey scale figures). Any color figure should be converted into a grey scale one before submission.

Tables should be with a minimum number of dividing lines and should be inserted in the text near their first reference.

Footnotes should be brief and kept to a minimum, and must be numbered consecutively.

References must be consecutively numbered in the text using square brackets, e.g., [3], [1, 3], [5, p. 98], [12, Ch. 2.11], etc. They must be listed by number in the Reference list.

Examples:

[1] Haake, F. *Quantum Signatures of Chaos*. Berlin, 1991.

[2] Berlad, G. I., A. P. Dar, G. M. Eilam. *Phys. Rev. D*, 1980, **22**, 7, 1547.

[3] DeWitt-Morette, C. In: *NATO ASI Series B: Physics*, 1997, **361**, 51.

For detailed information about manuscript preparation, please, contact the Editors at annuaire@phys.uni-sofia.bg or cvet@phys.uni-sofia.bg.

