

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

МИНСК, БЕЛОРУССКАЯ НАУКА, 2014, ТОМ 58, № 3

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Редакционная коллегия:

В. Г. Гусаков (главный редактор),
С. Я. Килин (заместитель главного редактора),
С. А. Чижик (заместитель главного редактора),
И. М. Богдевич, Н. А. Борисевич, П. А. Витязь,
И. Д. Волоотовский, И. В. Гайшун, А. Е. Дайнеко, И. В. Залуцкий,
О. А. Ивашкевич, Н. А. Изобов, Н. С. Казак, А. А. Коваленя,
Ф. Ф. Комаров, И. В. Котляров, В. А. Лабунов, Ф. А. Лахвич, О. Н. Левко,
А. И. Лесникович, В. Ф. Логинов, А. А. Махнач, А. А. Михалевич, В. А. Орлович,
О. Г. Пенязьков, Ю. М. Плескачевский, А. Ф. Смеянович,
Л. М. Томильчик, В. М. Федосюк, Л. В. Хотылева, И. П. Шейко,
ведущий редактор **Т. П. Петрович**

Адрес редакции:

220072, Минск, ул. Академическая, 1, к. 119,
тел. 284-19-19

<http://nasb.gov.by/rus/publications/dan/>

E-mail: doklady@open.by

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

- Таныгина А. Н.** Об устойчивости метода Ньютона–Канторовича для приближенного решения нелинейных уравнений с недифференцируемыми операторами, допускающими выделение регулярно гладкой составляющей. 5
- Корзюк В. И., Столярчук И. И.** Классическое решение первой смешанной задачи для уравнения Клейна–Гордона–Фока в криволинейной полуполосе 9

ИНФОРМАТИКА

- Борискевич И. А., Цветков В. Ю.** Пространственно-частотный ковариационный поиск малоразмерных целей на основе непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара 16

ФИЗИКА

- Комаров Ф. Ф., Камышан А. С., Пилько В. В., Гришин П. А., Урьев Г. А.** Спектрометр характеристического рентгеновского излучения с ионным возбуждением. 22

| | |
|--|-----|
| Симончик Л. В., Усачёнок М. С. Одномерная электромагнитная полосовая структура из плазменных столбов | 26 |
| Троянчук И. О., Чобот А. Н., Мантыцкая О. С., Терешко Н. В., Чобот Г. М., Ефимова Е. А., Пастушонок С. Н. Магнитные взаимодействия между ионами марганца и кобальта в оксидах со структурой перовскита | 32 |
| Поклонский Н. А., Ковалев А. И., Вырко С. А. Дрейф и диффузия электронов по двухуровневым (трехзарядным) точечным дефектам в кристаллических полупроводниках | 37 |
| Веко О. В., Редьков В. М. О ковариантизации условий обращения в ноль тока J^2 для дираковского поля на границах области между двумя плоскостями | 44 |
| Кудряшов В. В., Баран А. В. Решение уравнения Шрёдингера для параболического двухъямного потенциала | 51 |
| Павлович В. С. Затухание S_1 -состояния перидина в средах различной полярности и конформеры | 56 |
| ХИМИЯ | |
| Рахманько Е. М., Слепцова Н. Н., Цыганов А. Р. Кадмиевые функции пленочных ионоселективных электродов на основе триниолоктадециламмония тетрахлоорокадмиата и тетраиодокадмиата | 61 |
| Плиско Т. В., Бильдюкевич А. В. Структура и свойства дисперсий многостенных углеродных нанотрубок в N,N-диметилацетамиде | 67 |
| Серебрянская Т. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Ивашкевич О. А. Синтез, физико-химические свойства и цитотоксическая активность бискарбоксилатоккомплексов платины (II) с N-замещенными 5-аминотетразолами | 71 |
| Хлебникова Т. С., Пивень Ю. А., Лахвич Ф. А. Синтез конъюгатов пентациклических титерпеновых кислот ряда лупана с производными 6,7-дигидро-1H-индазол-4(5H)-онов | 77 |
| БИОЛОГИЯ | |
| Панкратов В. С., Кушнеревич Е. И., Чеботарев Л. Ю., Мецпалу Э., Давыденко О. Г. Формирование пула митохондриальной ДНК белорусских татар: дальние миграции и смешение генофондов | 82 |
| МЕДИЦИНА | |
| Гайшун Е. И., Гайшун И. В., Пристром А. М. Классификация показателей локальных упругих свойств артерий | 88 |
| ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ | |
| Зайцев А. Л., Плескачевский Ю. М. Локальная энергетическая неоднородность плоских поверхностей оксидов алюминия и титана | 92 |
| Кудина Е. Ф. Особенности диэлектрического нагрева щелочесиликатного раствора | 99 |
| Хейфец М. Л. Синергетический анализ структурообразования в металлах при термических, деформационных и комбинированных воздействиях | 106 |
| СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ | |
| Барановский Н. А. Социально-правовая система предупреждения правонарушений несовершеннолетних и ювенального правосудия | 112 |
| Котляров И. В. Лидерство как теоретический конструкт и социальная реальность: экспликация дефиниций, технологии формирования, социологические тренды | 119 |

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2014. Т. 58, № 3

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 387 от 18.05.2009.

Редактор Т. П. Петрович

Компьютерная верстка Н. И. Кашуба

Сдано в набор 09.06.2014. Выпуск в свет 27.06.2014. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 140 экз. Заказ 106.

Цена номера: индивидуальная подписка – 48 650 руб.; ведомственная подписка – 117 945 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.

© «Издательский дом «Беларуская навука».
Доклады НАН Беларуси, 2014

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

MINSK, BELORUSSKAYA NAUKA, 2014, Vol. 58, N 3

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

Editorial Board:

V. G. Gusakov (Editor-in-Chief),
S. Ya. Kilin (Associate Editor-in-Chief),
S. A. Chizhik (Associate Editor-in-Chief),
I. M. Bogdevich, N. A. Borisevich, A. Ye. Daineko, V. M. Fedosyuk, I. V. Gaishun,
O. A. Ivashkevich, N. A. Izobov, N. S. Kazak, L. V. Khotyleva, A. A. Kovalenya,
F. F. Komarov, I. V. Kotlyarov, V. A. Labunov, F. A. Lakhvich, O. N. Levko,
A. I. Lesnikovich, V. F. Loginov, A. A. Makhnach, A. A. Mikhalevich, V. A. Orlovich,
O. G. Penyazkov, Yu. M. Pleskachevsky, I. P. Sheiko, A. F. Smeyanovich, L. M. Tomilchik,
P. A. Vitiaz, I. D. Volotovskii, I. V. Zalutsky,
lead editor **T. P. Petrovich**

Address of the Editorial Office:

220072, Minsk, 1 Akademicheskaya Str., room 119

telephone: 284-19-19

<http://nasb.gov.by/eng/publications/dan/>

E-mail: doklady@open.by

CONTENTS

MATHEMATICS

- Tanyhina A. N.** On the stability of the Newton–Kantorovich method for approximate solution of nonlinear equations with non-differentiable operators allowing the separation of a regular smooth component 5
Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I. Classical solution to the first mixed problem for Klein–Gordon–Fock equation in the curvilinear half-strip 9

INFORMATICS

- Baryskievic I. A., Tsviatkou V. Yu.** Spatial-frequency covariance search for low-sized targets based on Haar undecimated lifting wavelet transform. 16

PHYSICS

- Komarov F. F., Kamysan A. S., Pilko V. V., Hryshyn P. A., Urjev G. A.** Ion excitation characteristic X-ray spectrometer 22
Simonchik L. V., Usachonak M. S. One-dimensional electromagnetic band gap structure formed by plasma columns 26

| | |
|---|-----|
| Troyanchuk I. O., Chobot A. N., Mantytskaya O. S., Tereshko N. V., Chobot G. M., Efimova E. A., Pastushonok S. N. Magnetic interactions between Mn and Co ions in oxides with perovskite structure | 32 |
| Poklonski N. A., Kovalev A. I., Vyrko S. A. Drift and diffusion of electrons via two-level (triple-charged) point defects in crystalline semiconductors | 37 |
| Veko O. V., Red'kov V. M. Covariantization of the conditions of vanishing the current J^z for the Dirac field at the boundaries of the domain between two planes. | 44 |
| Kudryashov V. V., Baran A. V. Solution of the Schrödinger equation for parabolic double-well potential | 51 |
| Pavlovich V. S. Decay of S_1 -state of peridinin in media of different polarity and conformers | 56 |
| <i>CHEMISTRY</i> | |
| Rakhmanko E. M., Sleptsova N. N., Tsyganov A. R. Cadmium functions of film ion-selective electrodes based on trianonioctadecylammonium tetrachlorocadmium and tetraiodocadmium | 61 |
| Plisko T. V., Bildyukevich A. V. Structure and properties of the dispersions of multi-walled carbon nanotubes in N,N-dimethylacetamide | 67 |
| Serebryanskaya T. V., Grigoriev Y. V., Grigorieva I. M., Ivashkevich O. A. Synthesis, physico-chemical properties and cytotoxic activity of bisoxalate complexes of platinum (II) with N-substituted 5-aminotetrazoles | 71 |
| Khlebnicova T. S., Piven Yu. A., Lakhvich F. A. Synthesis of conjugates of pentacyclic triterpene acids of lupane group with 6,7-dihydro-1 <i>H</i> -indazol-4(5 <i>H</i>)-one derivatives. | 77 |
| <i>BIOLOGY</i> | |
| Pankratov V. S., Kushniarevich A. I., Chebotarev L. U., Metspalu E., Davydenko O. G. Shaping of the mitochondrial DNA gene pool of Belarusian Tatars: long distance migrations and admixture. | 82 |
| <i>MEDICINE</i> | |
| Gaishun E. I., Gaishun I. V., Prystrom A. M. Classification of the indices of local elastic properties of arteries | 88 |
| <i>TECHNICAL SCIENCES</i> | |
| Zaitsev A. L., Pleskachevsky Yu. M. Local energy heterogeneity of the flat surfaces of alumina and titanium oxide | 92 |
| Kudina E. F. Peculiarities of dielectric heating of the alkali-silicate solution. | 99 |
| Kheifetz M. L. Synergetic analysis of structure formation at termical, deformation and combined treatment of metals | 106 |
| <i>SOCIAL SCIENCES AND HUMANITIES</i> | |
| Baranovski N. A. Socio-law prevention system of juvenile delinquency and juvenile justice | 112 |
| Kotlyarov I. V. Leadership as the theoretical concept and the objective reality: sociological trends | 119 |

МАТЕМАТИКА

УДК 517.988

А. Н. ТАНЬГИНА

**ОБ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТОДА НЬЮТОНА–КАНТОРОВИЧА
ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ
С НЕДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫМИ ОПЕРАТОРАМИ,
ДОПУСКАЮЩИМИ ВЫДЕЛЕНИЕ РЕГУЛЯРНО ГЛАДКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ**

(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 26.03.2014

1. Пусть X и Y – банаховы пространства, f и g – определенные на замкнутом шаре $\overline{B(x_0, R)} \subset X$ и принимающие значения из Y нелинейные операторы, причем f дифференцируем в каждой внутренней точке шара $B(x_0, R)$, а g – недифференцируемый оператор. В работе [1] при помощи мажорантных скалярных уравнений были исследованы существование и единственность решения операторного уравнения вида

$$f(x) + g(x) = 0, \quad (1)$$

где оператор f предполагался удовлетворяющим условию регулярной гладкости, предложенному в работах А. Гальперина и З. Ваксмана [2; 3], а оператор g – модифицированному условию Липшица

$$\|g(x'') - g(x')\| \leq \psi(t) \|x'' - x'\|, \quad \forall x', x'' \in \overline{B(x_0, t)}, \quad (2)$$

где ψ – неубывающая функция, $0 \leq t \leq R$. Там же была доказана сходимость к точному решению уравнения (1) последовательных приближений, определенных по обобщенному методу Ньютона–Канторовича

$$x_{n+1} = x_n - [f'(x_n)]^{-1} (f(x_n) + g(x_n)) \quad (n = 0, 1, \dots), \quad (3)$$

а также получены оценки скорости сходимости указанного метода. Метод (3) является обобщением классического метода Ньютона–Канторовича и в случае $g = 0$ совпадает с ним.

При применении метода (3) последовательные приближения x_n находятся с некоторыми погрешностями, вызванными ошибками округления. Другими словами, фактически последовательные приближения находятся по формуле

$$x_{n+1} = \bar{x}_{n+1} + d_{n+1}, \quad (4)$$

где

$$\bar{x}_{n+1} = x_n - [f'(x_n)]^{-1} (f(x_n) + g(x_n)) \quad (n = 0, 1, \dots), \quad \bar{x}_0 = x_0,$$

а d_n ($n = 1, 2, \dots$) – случайные векторы (ошибки).

Приближения (4) могут не сходиться к решению уравнения (1). В связи этим возникает вопрос, при каких условиях не накапливаются систематические ошибки, т. е. при каких условиях последовательные приближения (4) достаточно близко подходят к точному решению x^* исходного операторного уравнения (1). Случай, когда производная оператора f и оператор g удовлетворя-

ют на $\overline{B(x_0, R)}$ классическому условию Липшица с некоторыми постоянными, был рассмотрен в [4; 5]. Здесь мы рассмотрим более общий случай, когда оператор f удовлетворяет модифицированному условию Гальперина–Ваксмана, а оператор g – условию (2).

2. Пусть $\omega: [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$ – непрерывная строго возрастающая вогнутая функция, причем $\omega(0) = 0$. Без ограничения общности будем считать, что $f'(x_0) = I$. Обозначим

$$h(f) = \inf \{ \|f'(x)\| : x \in \overline{B(x_0, R)} \}.$$

Согласно [3], оператор f называется ω -регулярно гладким на $\overline{B(x_0, R)}$ (или ω является модулем регулярной гладкости для оператора f на $\overline{B(x_0, R)}$), если существует число $h \in [0, h(f)]$ такое, что для любых $x', x'' \in \overline{B(x_0, R)}$ имеет место неравенство

$$\omega^{-1}(h_f(x', x'') + \|f'(x'') - f'(x')\|) - \omega^{-1}(h_f(x', x'')) \leq \|x'' - x'\|, \quad (5)$$

где

$$h_f(x', x'') = \min \{ \|f'(x')\|, \|f'(x'')\| \} - h.$$

Оператор f называется *регулярно гладким* на $\overline{B(x_0, R)}$, если он является ω -регулярно гладким на $\overline{B(x_0, R)}$ для некоторого ω с указанными выше свойствами.

В работе [6] было показано, что условие (5) может быть заменено на более простое условие

$$\|f'(x'') - f'(x')\| \leq \omega((\chi - r - \|x'' - x'\|)^+ + \|x'' - x'\|) - \omega((\chi - r - \|x'' - x'\|)^+), \quad (6)$$

где $r = \|x' - x_0\|$, $\lambda^+ = \max\{\lambda, 0\}$, в записи которого приращение производной оператора f мажорируется приращением скалярной функции. Данное условие является более наглядным, чем условие (5). Более того, в работе [3] используется именно это условие при доказательстве некоторых вспомогательных утверждений и основной теоремы о сходимости классического метода Ньютона–Канторовича.

Условие (6) совпадает в случае $(\chi - r - \|x'' - x'\|)^+ = 0$ с условием Гельдера, рассмотренным в [7]. При увеличении χ величина $(\chi - r - \|x'' - x'\|)^+$ увеличивается и, следовательно, правая часть неравенства (6) уменьшается. Поэтому чем больше χ , тем лучше оценка для $\|f'(x'') - f'(x')\|$, что дает возможность получить более точные оценки и для последовательных приближений.

Пусть $\Omega(t) = \int_0^t \omega(\tau) d\tau$, $\Psi(t) = \int_0^t \psi(\tau) d\tau$, $a = \|f(x_0) + g(x_0)\|$, $\chi \in [0, \omega^{-1}(1)]$ – некоторая постоянная. Обозначим через W функцию числового аргумента t :

$$W(t) = a - \Omega(\chi) + \Omega(\chi - t) - t(1 - \omega(\chi)) + \Psi(t), \quad (7)$$

и определим числовую последовательность $\{t_n\}$ следующим рекуррентным соотношением:

$$t_{n+1} = t_n + \frac{W(t_n)}{1 - [\omega(\chi) - \omega(\chi - t_n)]}, \quad (8)$$

$n = 0, 1, \dots$; $t_0 = 0$.

Т е о р е м а 1. Пусть существует постоянная $\chi \in [0, \omega^{-1}(1)]$ такая, что выполнено неравенство

$$a \leq \Omega(\chi) - \chi\omega(\chi) + \chi - \Psi(\chi),$$

оператор f удовлетворяет на $\overline{B(x_0, R)}$ условию (6) с таким χ , оператор g удовлетворяет условию (2) и функция (7) имеет единственный нуль $t^* \leq R$ на отрезке $[0, \chi]$. Тогда

- 1) уравнение (1) имеет единственное решение x^* в шаре $B(x_0, t^*)$;
- 2) последовательные приближения (3) определены для всех $n = 0, 1, \dots$, принадлежат шару $\overline{B(x_0, t^*)}$ и сходятся к x^* ;
- 3) при всех $n = 0, 1, \dots$ для последовательных приближений (3) справедливы оценки

$$\|x_{n+1} - x_n\| \leq t_{n+1} - t_n,$$

$$\|x^* - x_n\| \leq t^* - t_n,$$

где последовательность $\{t_n\}$ определена по правилу (8), монотонно возрастает и сходится к t^* .

Доказательство теоремы 1 полностью повторяет доказательство аналогичной теоремы из [1], проведенное для случая, когда оператор f удовлетворяет условию (5).

3. Перейдем к установлению условий устойчивости последовательных приближений (4).

Т е о р е м а 2. Пусть последовательные приближения x_n ($n = 0, 1, \dots$) определяются формулой (4), выполнены все условия теоремы 1 и, кроме того,

1) для любого $x \in \overline{B(x_0, R)}$ существует оператор $\Gamma(x) = [f'(x)]^{-1}$, причем

$$\|\Gamma(x)\| \leq B \quad (x \in \overline{B(x_0, R)}); \quad (9)$$

2) $\|x^* - x_n\| \leq \rho_n$ для любого $n = 0, 1, \dots$, причем $\overline{B(x^*, \rho_n)} \subset \overline{B(x_0, R)}$;

3) $\|d_n\| \leq \delta$ ($n = 1, 2, \dots$);

4) $\alpha_n = B \left(\frac{1}{2} \omega'((\chi - t^* - 2\rho_n)^+) \rho_n + \psi(\rho_n + t^*) \right) \leq q < 1$ ($n = 0, 1, \dots$).

Тогда последовательные приближения (4) достаточно близко подходят к решению x^* уравнения (1) и имеет место соотношение

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} \|x_n - x^*\| \leq \frac{\delta}{1 - q}. \quad (10)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Пусть выполнены все условия теоремы 1 и x^* – точное решение уравнения (1). Рассмотрим цепочку равенств

$$\begin{aligned} \bar{x}_{n+1} - x^* &= x_n - x^* - [f'(x_n)]^{-1}(f(x_n) + g(x_n)) + [f'(x_n)]^{-1}(f(x^*) + g(x^*)) = \\ &= [f'(x_n)]^{-1}(f'(x_n)(x_n - x^*) - f(x_n) + f(x^*)) + [f'(x_n)]^{-1}(g(x^*) - g(x_n)). \end{aligned}$$

С учетом неравенства (9)

$$\|\bar{x}_{n+1} - x^*\| \leq B \|f(x^*) - f(x_n) - f'(x_n)(x^* - x_n)\| + B \|g(x^*) - g(x_n)\|.$$

Обозначим для любого $n = 0, 1, \dots$

$$r(x_n, x^*) = \|f(x^*) - f(x_n) - f'(x_n)(x^* - x_n)\|$$

и найдем оценку для $r(x_n, x^*)$.

Пусть $x_t = x_n + t(x^* - x_n)$, $0 \leq t \leq 1$. Тогда

$$r(x_n, x^*) \leq \int_0^1 \|f'(x_t) - f'(x_n)\| \|x^* - x_n\| dt.$$

В силу условия (6) и вогнутости функции ω имеем

$$\begin{aligned} \|f'(x_t) - f'(x_n)\| &\leq \omega((\chi - \|x_n - x_0\| - \|x_t - x_n\|)^+ + \|x_t - x_n\|) - \omega((\chi - \|x_n - x_0\| - \|x_t - x_n\|)^+) \leq \\ &= \omega'((\chi - \|x_n - x_0\| - \|x_t - x_n\|)^+) \|x_t - x_n\| = t \omega'((\chi - \|x_n - x_0\| - \|x_t - x_n\|)^+) \|x^* - x_n\|. \end{aligned}$$

Согласно утверждению 3) теоремы 1 имеет место неравенство $\|x^* - x_0\| \leq t^*$, откуда

$$\|x_n - x_0\| \leq \|x_n - x^*\| + \|x^* - x_0\| \leq \|x_n - x^*\| + t^*$$

и, с учетом условия 2),

$$\begin{aligned} \chi - \|x_n - x_0\| - \|x_t - x_n\| &= \chi - \|x_n - x_0\| - t \|x^* - x_n\| \geq \\ \chi - \|x_n - x_0\| - \|x^* - x_n\| &\geq \chi - t^* - 2 \|x^* - x_n\| \geq \chi - t^* - 2\rho_n. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$(\chi - \|x_n - x_0\| - \|x_t - x_n\|)^+ \geq (\chi - t^* - 2\rho_n)^+,$$

а поскольку производная функции ω убывает на $[0, \infty)$, то

$$\|f'(x_t) - f'(x_n)\| \leq t\omega'((\chi - t_* - 2\rho_n)^+) \|x_* - x_n\|.$$

Отсюда получим, что

$$r(x_n, x_*) \leq \omega'((\chi - t_* - 2\rho_n)^+) \|x_* - x_n\|^2 \int_0^1 t dt = \frac{1}{2} \omega'((\chi - t_* - 2\rho_n)^+) \|x_* - x_n\|^2.$$

Поскольку $x_* \in \overline{B(x_0, t_*)}$ и $\|x_n - x_0\| \leq \|x_n - x_*\| + t_*$, то в силу условия (2)

$$\|g(x_*) - g(x_n)\| \leq \Psi(\|x_n - x_*\| + t_*) \|x_* - x_n\| \leq \Psi(\rho_n + t_*) \|x_* - x_n\|.$$

Отсюда получим, что

$$\begin{aligned} \|\bar{x}_{n+1} - x_*\| &\leq \frac{1}{2} B\omega'((\chi - t_* - 2\rho_n)^+) \|x_* - x_n\|^2 + B\Psi(\rho_n + t_*) \|x_* - x_n\| \leq \\ &B \left(\frac{1}{2} \omega'((\chi - t_* - 2\rho_n)^+) \rho_n + \Psi(\rho_n + t_*) \right) \|x_* - x_n\| = \alpha_n \|x_* - x_n\|, \end{aligned}$$

и, с учетом условия 3),

$$\|x_{n+1} - x_*\| = \|\bar{x}_{n+1} + d_{n+1} - x_*\| \leq \|\bar{x}_{n+1} - x_*\| + \|d_{n+1}\| \leq \alpha_n \|x_* - x_n\| + \delta.$$

Поскольку в силу условия 4) имеют место неравенства $\alpha_n \leq q < 1$, то

$$\begin{aligned} \|x_{n+1} - x_*\| &\leq q \|x_* - x_n\| + \delta \leq q^2 \|x_* - x_{n-1}\| + q\delta + \delta \leq \dots \leq \\ &q^{n+1} \|x_* - x_0\| + q^n \delta + q^{n-1} \delta + \dots + q\delta + \delta = q^{n+1} \|x_* - x_0\| + \frac{\delta(1 - q^{n+1})}{1 - q}, \end{aligned}$$

откуда следует соотношение (10), означающее, что последовательные приближения x_n , определенные по формуле (4), достаточно близко подходят к решению x_* уравнения (1). Теорема 2 доказана.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф13М-036).

Литература

1. Таныгина А. Н. // Докл. НАН Беларуси. 2011. Т. 55, № 6. С. 17–22.
2. Galperin A., Waksman Z. // J. Comp. Appl. Math. 1991. Vol. 35. P. 207–215.
3. Galperin A., Waksman Z. // Numer. Funct. Anal. and Optimiz. 1994. Vol. 15, N 7–8. P. 813–858.
4. Зинченко А. И. // Тр. семинара по функц. анализу. Воронеж, 1963. Вып. 7. С. 42–44.
5. Зинченко А. И. // Докл. АН УССР. 1963. № 7. С. 852–855.
6. Забрейко П. П., Таныгина А. Н. // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 6. С. 8–12.
7. Лысенко Ю. В. Новые условия сходимости метода Ньютона–Канторовича и некоторые их приложения: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 1993.

A. N. TANYHINA

anast-minsk@yandex.ru

ON THE STABILITY OF THE NEWTON–KANTOROVICH METHOD FOR APPROXIMATE SOLUTION OF NONLINEAR EQUATIONS WITH NON-DIFFERENTIABLE OPERATORS ALLOWING THE SEPARATION OF A REGULAR SMOOTH COMPONENT

Summary

For nonlinear operator equations with non-differentiable operators allowing the separation of a regular smooth component the stability conditions for the generalized Newton–Kantorovich method are established. In essence, these conditions mean that successive approximations in the method do not accumulate systematic errors.

УДК 517.958

Член-корреспондент В. И. КОРЗЮК, И. И. СТОЛЯРЧУК

**КЛАССИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПЕРВОЙ СМЕШАННОЙ ЗАДАЧИ
ДЛЯ УРАВНЕНИЯ КЛЕЙНА–ГОРДОНА–ФОКА В КРИВОЛИНЕЙНОЙ ПОЛУПОЛОСЕ**

Институт математики НАН Беларуси, Минск

Поступило 22.01.2014

Уравнение Клейна–Гордона–Фока представляет собой гиперболическое дифференциальное уравнение второго порядка и описывает динамику релятивистской квантовой системы. Релятивистское волновое уравнение было получено в 1926 г. Оскаром Клейном и Вальтером Гордоном для описания движения элементарных частиц с целым спином с околосветовой скоростью, а в 1927 г. Владимир Фок обобщил его на случай магнитного поля, когда силы поля зависят от скорости частиц [1].

Для рассматриваемой в данной работе смешанной задачи справедливы теоремы существования и единственности сильных и других обобщенных решений из теории граничных задач для гиперболических уравнений [2]. Однако для неё также важным является и численное решение, которое строится на основе классического решения и точной постановки задачи методом разностных отношений и конечных элементов.

В криволинейной области здесь для первой смешанной задачи уравнения Клейна–Гордона–Фока предложен метод построения классического решения, выписаны условия согласования, при которых только данное решение существует.

Отметим, что первая смешанная задача в случае прямолинейной полуполосы изучалась во многих работах (см., напр., [3; 4]).

Постановка задачи. Задача рассматривается на плоскости \mathbb{R}^2 двух независимых переменных t и x относительно выбранной декартовой системы координат. В криволинейной полуполосе $Q \subset \mathbb{R}^2$, изображенной на рис. 1, рассмотрим уравнение Клейна–Гордона–Фока в одномерном случае вида

$$\partial_{tt}u - a^2 \partial_{xx}u - \lambda(t, x)u = f(t, x), \quad (t, x) \in Q, \tag{1}$$

где λ, f – заданные функции $\lambda, f : (t, x) \in \bar{Q} \rightarrow \lambda(t, x), f(t, x) \in \mathbb{R}$; \bar{Q} – замыкание области Q ; a^2 – положительное действительное число; $\partial_{tt}, \partial_{xx}$ – частные производные и $\partial_{tt} = \frac{\partial^2}{\partial t^2}, \partial_{xx} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$.

Здесь область Q ограничена нижним основанием – линией $AB : t = s(x), x^{(0)} \leq x \leq x^{(-1)}$, боковыми линиями $x = \gamma^{(j)}(t), j = 0, -1$, где $\gamma^{(0)}(t) < \gamma^{(-1)}(t)$ для всех $t \in [t^*, \infty)$. Здесь $t^* = \max(t^{(0)} = s(x^{(0)}), t^{(-1)} = s(x^{(-1)}))$.

У с л о в и е 1. Линия $t = s(x)$ определена для всех $x \in [x^{(0)}, x^{(-1)}], x^{(0)} < x^{(-1)}$, и функция $s : x \in [x^{(0)}, x^{(-1)}] \rightarrow s(x) \in \mathbb{R}$ непрерывно дифференцируема, т. е. $s \in C^1[x^{(0)}, x^{(-1)}]$, производная $s'(x)$ удовлетворяет условию $|s'(x)| < \frac{1}{a}$ для всех $x \in [x^{(0)}, x^{(-1)}]$. Аналогично $\gamma^{(j)} \in C^1[t^j, \infty), j = 0, -1; |\gamma^{(j)}(t)| < a$ для всех $t \in [t^{(j)}, \infty)$. Обозначим через $\tilde{\gamma}^{(j)}$ продолжения функций $\gamma^{(j)}$ на все множество \mathbb{R} таким образом, что $\tilde{\gamma}^{(j)} \in C^1(\mathbb{R})$ и $\tilde{\gamma}^{(0)}(t) < \tilde{\gamma}^{(-1)}(t)$ для всех $t \in \mathbb{R}$. Аналогично, \tilde{s} – продолжение на \mathbb{R} функции s , где $\tilde{s} \in C^1(\mathbb{R})$.

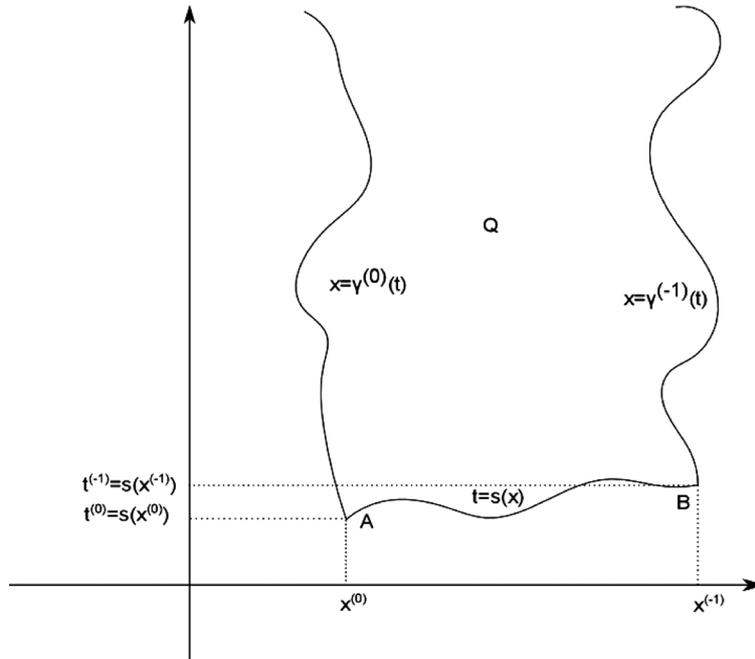


Рис. 1. Область Q

Таким образом, $Q = \{(t, x) \in \mathbb{R}^2 \mid t \in \mathbb{R}, x \in (\tilde{\gamma}^{(0)}(t), \tilde{\gamma}^{(-1)}(t))\} \cap \{(t, x) \in \mathbb{R}^2 \mid x \in \mathbb{R}, t > \tilde{s}(x)\}$, $\bar{Q} = \{(t, x) \in \mathbb{R}^2 \mid t \in \mathbb{R}, x \in [\tilde{\gamma}^{(0)}(t), \tilde{\gamma}^{(-1)}(t)]\} \cap \{(t, x) \in \mathbb{R}^2 \mid x \in \mathbb{R}, t \geq \tilde{s}(x)\}$. Как уже было сказано, область Q изображена на рис. 1.

К уравнению (1) присоединяются начальные условия

$$u(s(x), x) = \varphi(x), \quad \partial_t u(s(x), x) = \psi(x), \quad x \in [x^{(0)}, x^{(-1)}], \quad (2)$$

и граничные условия

$$u(t, \gamma^{(0)}(t)) = \mu^{(1)}(t), \quad t \in [s(x^{(0)}), \infty), \quad (3)$$

$$u(t, \gamma^{(-1)}(t)) = \mu^{(2)}(t), \quad t \in [s(x^{(-1)}), \infty). \quad (4)$$

Задачу (1)–(4) будем изучать, когда уравнение (1) представлено в дивергентном виде. Для этого делаем замену независимых переменных

$$\xi = x - at, \quad \eta = x + at; \quad t = \frac{\eta - \xi}{2a}, \quad x = \frac{\eta + \xi}{2}. \quad (5)$$

В результате замены (5) уравнение (1) запишется в виде

$$\partial_{\xi\eta} v - b(\xi, \eta)v = F(\xi, \eta), \quad (6)$$

где $v(\xi, \eta) = v(x - at, x + at) = u(t, x)$, $b(\xi, \eta) = -4a^2\lambda(t, x) = -4a^2\lambda\left(\frac{\eta - \xi}{2a}, \frac{\eta + \xi}{2}\right)$, $F(\xi, \eta) = f\left(\frac{\eta - \xi}{2a}, \frac{\eta + \xi}{2}\right)$.

Наряду с уравнением (6) будем сначала рассматривать однородное уравнение

$$\partial_{\xi\eta} v - b(\xi, \eta)v = 0. \quad (7)$$

В результате замены (5) независимых переменных область Q в новой декартовой системе координат переменных ξ, η перейдет в область Ω , которая представлена на рис. 2, где $\xi^{(0)} < \xi^{(-1)}$, $\xi^{(j)} = x^{(j)} - as(x^{(j)})$, $j = 0, -1$.

В результате замены независимых переменных согласно формулам (5) линия AB перейдет в линию $\tilde{A}\tilde{B}$ в системе координат ξ, η . Подставляя в выражение $t = s(x)$ замену (5), получим урав-

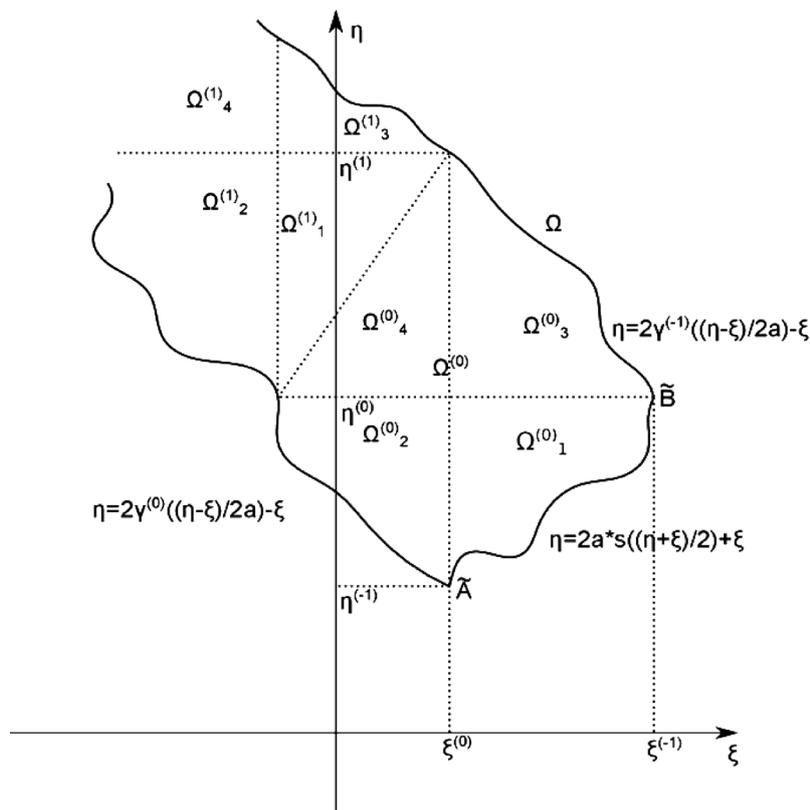


Рис. 2. Область Ω

нение $\frac{\eta - \xi}{2a} = s \left(\frac{\xi + \eta}{2} \right)$ или, согласно условию 1, $\eta = \tilde{s}(\xi)$, где $\xi \in [\xi^{(0)}, \xi^{(-1)}]$, $\xi^{(j)}$ определяются из уравнений $\frac{\eta^{(j)} - \xi^{(j)}}{2a} = s \left(\frac{\xi^{(j)} + \eta^{(j)}}{2} \right)$, $\frac{\eta^{(j)} + \xi^{(j)}}{2} = \gamma^{(j)} \left(\frac{\eta^{(j)} - \xi^{(j)}}{2a} \right)$, $j = 0, -1$. Отсюда определяются и значения $\eta^{(j)}$. Таким образом, точки \tilde{A} и \tilde{B} в системе ξ, η определяются координатами $(\xi^{(0)}, \eta^{(-1)})$ и $(\xi^{(-1)}, \eta^{(0)})$ соответственно.

Аналогично, согласно условию 1, кривые $x = \gamma^{(j)}(t)$ области Q перейдут в боковые криволинейные границы в системе ξ, η области Ω , которые можно записать уравнениями $\xi = \tilde{\gamma}^{(j)}(\eta)$, где $\eta \in [\eta^{(j)}, \infty)$, $j = 0, -1$.

Условия (2)–(4) через новые переменные ξ и η записываются в виде

$$v(\xi, \tilde{s}(\xi)) = \tilde{\varphi}(\xi), \quad \partial_{\eta} v(\xi, \tilde{s}(\xi)) - \partial_{\xi} v(\xi, \tilde{s}(\xi)) = \tilde{\psi}(\xi) = \frac{1}{a} \psi \left(\frac{\xi + \tilde{s}(\xi)}{2} \right), \quad \xi \in [\xi^{(0)}, \xi^{(-1)}], \quad (8)$$

$$v(\tilde{\gamma}^{(0)}(\eta), \eta) = \tilde{\mu}^{(1)}(\eta), \quad v(\tilde{\gamma}^{(-1)}(\eta), \eta) = \tilde{\mu}^{(2)}(\eta), \quad \eta \in [\eta^{(j)}, \infty), \quad j = 0, -1. \quad (9)$$

1. Задача (7)–(9). Область Ω разделим прямыми

$$\eta = \frac{\eta^{(k-1)} - \eta^{(k)}}{\xi^{(k)} - \xi^{(k-1)}} (\xi - \xi^{(k)}) - \eta^{(k-1)}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (10)$$

где координаты $\xi^{(k)}$ и $\eta^{(k)}$ точки $(\xi^{(k)}, \eta^{(k)})$ являются решениями уравнений

$$\eta^{(k-1)} = 2\gamma^{(0)} \left(\frac{\eta^{(k-1)} - \xi^{(k)}}{2a} \right) - \xi^{(k)}, \quad \eta^{(k)} = 2\gamma^{(-1)} \left(\frac{\eta^{(k)} - \xi^{(k-1)}}{2a} \right) - \xi^{(k-1)} \quad (11)$$

соответственно. Прямые (10) разбивают область Ω на непересекающиеся подобласти $\Omega^{(k)}$, изображенные на рис. 2.

В подобластях $\Omega_j^{(k)}$ ($j = \overline{1, 4}$) решения $v_j^{(k)}(\xi, \eta)$ уравнения (7) путем интегрирования представим в виде интегрального уравнения второго рода с оператором Вольтерра, где нижние пределы интегрирования являются корнями уравнений (11):

$$v_j^{(k)}(\xi, \eta) = \int_{\xi^{(k)}}^{\xi} \int_{\eta^{(k)}}^{\eta} b(y, z) v_j^{(k)}(y, z) dz dy + p_j^{(k)}(\xi) + g_j^{(k)}(\eta), \quad (12)$$

где $p_j^{(k)}, g_j^{(k)}$ – произвольные дважды непрерывно дифференцируемые функции. Предположим, что эти функции таковы, что

$$p_j^{(k)}(\xi) = p_{j+2}^{(k)}(\xi), \quad g_j^{(k)}(\eta) = g_{j+1}^{(k)}(\eta), \quad j = 1, 3, \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

и для них выполняются условия согласования

$$\begin{aligned} \frac{d^i}{d\xi^i} p_j^{(k)}(\xi^{(k)}) &= \frac{d^i}{d\xi^i} p_{j+1}^{(k)}(\xi^{(k)}), \quad j = 1, 3, \quad i = \overline{0, 2}, \\ \frac{d^i}{d\eta^i} g_j^{(k)}(\eta^{(k)}) &= \frac{d^i}{d\eta^i} g_{j+2}^{(k)}(\eta^{(k)}), \quad j = 1, 2, \quad i = \overline{0, 2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Функции $p_j^{(k)}$ для $j = 2, 4$ определены на отрезке $\xi \in [\xi^{(k)}, \xi^{(k-1)}]$. Введем обозначения

$$p^{(k)}(\xi) = \begin{cases} p_1^{(k)}(\xi), & \xi \in [\xi^{(k)}, \xi^{(k-1)}], \\ p_2^{(k)}(\xi), & \xi \in [\xi^{(k+1)}, \xi^{(k)}], \end{cases}$$

аналогично

$$g^{(k)}(\eta) = \begin{cases} g_1^{(k)}(\eta), & \eta \in [\eta^{(k-1)}, \eta^{(k)}], \\ g_3^{(k)}(\eta), & \eta \in [\eta^{(k)}, \eta^{(k+1)}]. \end{cases}$$

Л е м м а 1. Если функции $p_j^{(k)}$ ($j = 1, 2$), $g_j^{(k)}$ ($j = 1, 3$) дважды непрерывно дифференцируемы на соответствующих отрезках своего определения, т. е. $p_1^{(k)} \in C^2[\xi^{(k)}, \xi^{(k-1)}]$, $p_2^{(k)} \in C^2[\xi^{(k+1)}, \xi^{(k)}]$, $g_1^{(k)} \in C^2[\eta^{(k-1)}, \eta^{(k+1)}]$, $g_3^{(k)} \in C^2[\eta^{(k)}, \eta^{(k+1)}]$ и выполняются условия согласования, заданные формулами (13), то функции $p^{(k)} \in C^2[\xi^{(k+1)}, \xi^{(k-1)}]$, $g^{(k)} \in C^2[\eta^{(k-1)}, \eta^{(k+1)}]$.

Доказательство следует из условий леммы 1 и условий согласования (13).

Л е м м а 2. Если выполняются условия леммы 1 и равенства (13), то решения $v_j^{(k)}$ уравнения (7) в каждой области $\Omega_j^{(k)}$ можно представить в виде интегрального уравнения

$$v_j^{(k)} = \int_{\xi_k}^{\xi} \int_{\eta_k}^{\eta} b(y, z) v_j^{(k)}(y, z) dz dy + p^{(k)}(\xi) + g^{(k)}(\eta), \quad k = 0, 1, \dots, \quad j = \overline{1, 4}. \quad (14)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Утверждение леммы 2 следует из леммы 1, равенств (13) и интегрального уравнения (12).

Пусть $\overline{\Omega}$ – замыкание области Ω , аналогично $\overline{\Omega_j^{(k)}}$ – замыкания соответствующих областей $\Omega_j^{(k)}$. Обозначим через $v^{(k)}$ функцию $v^{(k)} : \mathbb{R} \supset \bigcup_{j=1}^4 \Omega_j^{(k)} \ni (\xi, \eta) \rightarrow v^{(k)}(\xi, \eta) \in \mathbb{R}$, где ее значения определяются равенствами $v^{(k)}(\xi, \eta) = v_j^{(k)}(\xi, \eta)$, если $(\xi, \eta) \in \Omega_j^{(k)}$, $j = \overline{1, 4}$.

Функции $v_j^{(k)}$ соприкасаются друг с другом в точках $(\xi^{(k)}, \eta)$, $(\xi, \eta^{(k)}) \in \overline{\Omega^{(k)}}$. Чтобы $v^{(k)}$ были дважды непрерывно дифференцируемы, требуем выполнения условий, при которых будут справедливы равенства:

$$\partial_{\xi}^i v_j^{(k)}(\xi^{(k)}, \eta) = \partial_{\xi}^i v_{j+1}^{(k)}(\xi^{(k)}, \eta), \quad j = 1, 3, \quad (\xi^{(k)}, \eta) \in \overline{\Omega_j^{(k)}}, \quad (15)$$

$$\partial_{\eta}^i v_j^{(k)}(\xi, \eta^{(k)}) = \partial_{\xi}^i v_{j+2}^{(k)}(\xi, \eta^{(k)}), \quad j=1, 2, \quad (\xi, \eta^{(k)}) \in \overline{\Omega_j^{(k)}}, \quad (16)$$

где $i = \overline{0, 2}$ и $\partial_{\xi}^0 = v_j^{(k)}$, $\partial_{\xi}^1 = \partial_{\xi} v_j^{(k)}$, $\partial_{\xi}^2 = \partial_{\xi\xi} v_j^{(k)}$, ∂_{η}^i – аналогичное обозначение.

Отсюда следует утверждение.

У т в е р ж д е н и е. Если функции $v_j^{(k)} \in C^2(\overline{\Omega_j^{(k)}})$ и удовлетворяют условиям согласования (15), (16), то $v^{(k)} \in C^2(\overline{\Omega^{(k)}})$.

Здесь под $v^{(k)}$ подразумевается непрерывное продолжение на все множество $\overline{\Omega^{(k)}}$ определенной выше функции, обозначенной этим же символом $v^{(k)}$.

Так как уравнение (7) сведено фактически к исследованию интегральных уравнений (12) при выполнении условий согласования (13), то справедливо утверждение для всей подобласти $\Omega^{(k)}$, которое сформулируем в виде леммы 3.

Л е м м а 3. Если функция $b : (\xi, \eta) \in \overline{\Omega} \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow b(\xi, \eta) \in \mathbb{R}$ уравнения (7) принадлежит классу $C^1(\overline{\Omega})$ и выполняются условия лемм 1 и 2, то существует единственное решение уравнения (7) из класса $C^2(\overline{\Omega^{(k)}})$, которое определяется решениями интегральных уравнений (14) для $j = \overline{1, 4}$.

Доказательство проводится непосредственной подстановкой решений в соседних подобластях и сравнении функций и их производных.

2. Задача (7)–(9) в области $\overline{\Omega_j^{(k)}}$. В каждой из областей $\overline{\Omega_j^{(k)}}$, $j = \overline{1, 4}$, найдем представление решения уравнения (14) и выпишем соответствующие условия согласования (13) для решений.

В области $\overline{\Omega_1^{(k)}}$ решение запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} v_1^{(k)}(\xi, \eta) = & \int_{\eta^{(k)}}^{\eta} \int_{(z-ab_k) \left(\frac{\xi^{(k)} - \xi^{(k-1)}}{\eta^{(k-1)} - \eta^{(k)}} \right) - ab_k}^{\xi} \overline{v_1^{(k)}}(y, z) dy dz - \int_{\eta^{(k)}}^{\eta} \int_{(\xi+ab_k) \left(\frac{\eta^{(k-1)} - \eta^{(k)}}{\xi^{(k)} - \xi^{(k-1)}} \right) + ab_k}^{\xi} \overline{v_1^{(k)}}(y, z) dy dz + \\ & \frac{1}{2} \int_{\xi^{(k-1)}}^{\xi} \varphi'_k(N_{k^-}^{-1}(y)) dy - \frac{1}{2} \int_{\xi^{(k-1)}}^{\xi} (1 + as'_k(N_{k^-}^{-1}(y))) \psi'_k(N_{k^-}^{-1}(y)) dy + \\ & \frac{1}{2} \int_{\eta^{(k)}}^{\eta} \varphi'_k(N_{k^+}^{-1}(y)) dy + \frac{1}{2} \int_{\eta^{(k-1)}}^{\eta} (1 + as'_k(N_{k^-}^{-1}(y))) \psi'_k(N_{k^-}^{-1}(y)) dy + \varphi_k(x_{-1}^{(k)}), \end{aligned} \quad (17)$$

где $b_k = t_k^{(0)} - \frac{t_k^{(0)} - t_k^{(-1)}}{x_k^{(0)} - x_k^{(-1)}} x_k^{(0)}$, $x = N_{k^-}^{-1}(\xi)$ как обратный оператор к выражению $x - as_k(x) = \xi$, а $x = N_{k^+}^{-1}(\eta)$ – обратный оператор к функции $x + as_k(x) = \eta$.

Решив уравнение (17), получим функции $g_1^{(k)}(\eta)$, $p_1^{(k)}(\xi)$:

$$\begin{aligned} g_1^{(k)}(\eta) &= \int_{\eta_k}^{\eta} g_1^{\prime(k)}(y) dy + C_g, \\ p_1^{(k)}(\xi) &= \int_{\xi_{k-1}}^{\xi} p_1^{\prime(k)}(y) dy + C_p. \end{aligned} \quad (18)$$

Производные, которые фигурируют в выражении (18), находятся из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} p_1^{\prime(k)}(\xi) &= \frac{1}{2} \varphi'_k(N_{k^-}^{-1}(\xi)) - \frac{1}{2} (1 + as'_k(N_{k^-}^{-1}(\xi))) \psi'_k(N_{k^-}^{-1}(\xi)) - \\ & \int_{\eta^{(k)}}^{N_{k^-}^{-1}(\xi) + as_k(N_{k^-}^{-1}(\xi))} \overline{v_1^{(k)}}(\xi, z) dz, \quad \xi \in [\xi^{(k)}, \xi^{(k-1)}], \end{aligned}$$

$$g_1^{(k)}(\eta) = \frac{1}{2}\varphi'_k(N_{k^+}^{-1}(\eta)) - \frac{1}{2}(1 + as'_k(N_{k^+}^{-1}(\eta)))\psi'_k(N_{k^+}^{-1}(\eta)) - \int_{\xi^{(k)}}^{N_{k^+}^{-1}(\eta) + as_k(N_{k^+}^{-1}(\eta))} \overline{v_1^{(k)}}(z, \eta) dz, \quad \eta \in [\eta^{(k-1)}, \eta^{(k)}].$$

Через функцию $g_1^{(k)}(\eta)$, заданную формулой (18), можно выразить решение в области $\overline{\Omega_2^{(k)}}$ таким выражением:

$$v_2^{(k)}(\xi, \eta) = \int_{\xi^{(k)}}^{\xi} \int_{\gamma^{(0)}(\Gamma^{(0)-1}(\xi)) + a\Gamma^{(0)-1}(\xi)}^{\eta} \overline{v_2^{(k)}}(y, z) dz dy + \mu_1(\Gamma^{(0)-1}(\xi)) - g_1^{(k)}(\gamma^{(0)}(\Gamma^{(0)-1}(\xi)) + a\Gamma^{(0)-1}(\xi)) + g_1^{(k)}(\eta), \quad \xi \in [\xi^{(k+1)}, \xi^{(k)}], \quad \eta \in [\eta^{(k-1)}, \eta^{(k)}].$$

В этом выражении $t = \Gamma^{(0)-1}(z)$ – обратный оператор к $\gamma^{(0)}(t) - at = z$. Для выполнения условия (13) достаточно выполнения условий согласования

$$\begin{aligned} \varphi_k(x_k^{(0)}) &= \mu_1(t_k^{(0)}), \\ \Gamma^{(0)-1}(\xi^{(k)})\mu_1'(t_{s_1}^{(k)}) - \Gamma^{(0)-1}(\xi^{(k)})\gamma^{(0)}(t_k^{(0)} + a) &\left[\frac{1}{2}\varphi'_k(x_k^{(0)}) + \frac{1}{2}\psi'_k(x_k^{(0)})(1 - as'_k(x_k^{(0)})) \right] = \\ &\frac{1}{2}\varphi'_k(x_k^{(0)}) + \frac{1}{2}\psi'_k(x_k^{(0)})(1 + as'_k(x_k^{(0)})), \\ \Gamma^{(0)-1}(\xi^{(k)})\mu_1'(t_k^{(0)}) + (\Gamma^{(0)-1}(\xi^{(k)}))^2 \mu_1''(t_k^{(0)}) - 2\Gamma^{(0)-1}(\xi^{(k)})\gamma^{(0)}(t_k^{(0)} + a) &\overline{v_2^{(k)}}(\xi^{(k)}, \eta^{(k-1)}) - \\ g_1^{(k)''}(\eta^{(k-1)})\Gamma^{(0)-1}(\xi^{(k)})\gamma^{(0)}(t_k^{(0)} + a)^2 - g_1^{(k)'}(\eta^{(k-1)}) &[\Gamma^{(0)-1}(\xi^{(k)})\gamma^{(0)}(t_k^{(0)} + a) + \\ \Gamma^{(0)-1}(\xi^{(k)})\gamma^{(0)''}(t_k^{(0)})] &= N_{k^-}^{-1}(x_k^{(0)})\frac{1}{2}\varphi_k''(x_k^{(0)}) - \frac{1}{2}N_{k^-}^{-1}(x_k^{(0)})s_k''(x_k^{(0)})\psi_k'(x_k^{(0)}) - \\ &\frac{1}{2}(1 + as'_k(x_k^{(0)}))N_{k^-}^{-1}(x_k^{(0)})\psi_k''(x_k^{(0)}) - \overline{v_1^{(k)}}(\xi^{(k)}, \eta^{(k-1)}). \end{aligned} \quad (19)$$

Аналогично получается представление решения в области $\overline{\Omega_3^{(k)}}$

$$v_3^{(k)}(\xi, \eta) = \int_{\eta_k}^{\eta} \int_{\gamma^{(-1)}(\Gamma^{(-1)-1}(z)) - a\Gamma^{(-1)-1}(z)}^{\xi} \overline{v_3^{(k)}}(y, z) dy dz + \mu_2(\Gamma^{(-1)-1}(\eta)) - p_1^{(k)}(\gamma^{(-1)}(\Gamma^{(-1)-1}(\eta)) - a\Gamma^{(-1)-1}(\eta)) + p_1^{(k)}(\xi), \quad \xi \in [\xi^{(k+1)}, \xi^{(k)}], \quad \eta \in [\eta^{(k-1)}, \eta^{(k)}].$$

Здесь $t = \Gamma^{(-1)-1}(z)$ как обратный оператор к $\gamma^{(-1)}(t) + at = z$. И таким же образом выписываются условия согласования:

$$\begin{aligned} \varphi(x_k^{(-1)}) &= \mu_2(t_k^{(-1)}), \\ \Gamma^{(-1)-1}(\eta^{(k)})\mu_2'(t_k^{(-1)}) - \Gamma^{(-1)-1}(\eta^{(k)})\gamma^{(-1)}(t_k^{(-1)} - a) &\left[\frac{1}{2}\varphi'_k(x_k^{(-1)}) - \frac{1}{2}\psi'_k(x_k^{(-1)})(1 + as'_k(x_k^{(-1)})) \right] = \\ &\frac{1}{2}\varphi'_k(x_k^{(-1)}) + \frac{1}{2}\psi'_k(x_k^{(-1)})(1 + as'_k(x_k^{(-1)})), \\ \Gamma^{(-1)-1}(\eta^{(k)})\mu_2'(t_k^{(-1)}) + (\Gamma^{(-1)-1}(\eta^{(k)}))^2 \mu_2''(t_k^{(-1)}) - 2\Gamma^{(-1)-1}(\eta^{(k)})\gamma^{(-1)}(t_k^{(-1)} - a) &\overline{v_3^{(k)}}(\xi^{(k-1)}, \eta^{(k)}) - \\ p_1^{(k)''}(\xi^{(k-1)})\Gamma^{(-1)-1}(\eta^{(k)})\gamma^{(-1)}(t_k^{(-1)} - a)^2 - p_1^{(k)'}(\xi^{(k-1)}) &[\Gamma^{(-1)-1}(\eta^{(k)})\gamma^{(-1)}(t_k^{(-1)} - a) + \\ \Gamma^{(-1)-1}(\eta^{(k)})\gamma^{(-1)''}(t_k^{(-1)})] &= N_{k^+}^{-1}(\eta^{(k)})\frac{1}{2}\varphi_k''(x_k^{(-1)}) + \frac{1}{2}N_{k^+}^{-1}(\eta^{(k)})(-a)s_k''(x_k^{(-1)})\psi_k'(x_k^{(-1)}) + \\ &\frac{1}{2}(1 - as'_k(x_k^{(-1)}))N_{k^+}^{-1}(x_k^{(-1)})\psi_k''(x_k^{(-1)}) - \overline{v_3^{(k)}}(\xi^{(k-1)}, \eta^{(k)}). \end{aligned} \quad (20)$$

В области $\overline{\Omega_4^{(k)}}$ решение представимо в виде

$$v_4^{(k)}(\xi, \eta) = \int_{\eta^{(k)}}^{\eta} \int_{\xi^{(k)}}^{\xi} \overline{v_4^{(k)}}(y, z) dy dz + p_2^{(k)}(\xi) + g_3^{(k)}(\eta), \xi \in [\xi^{(k+1)}, \xi^{(k)}], \eta \in [\eta^{(k)}, \eta^{(k+1)}].$$

Исходя из представления решений, можно сформулировать следующие леммы:

Л е м м а 4. Пусть границы области $\Omega^{(k)}$ являются функциями из класса дважды непрерывно дифференцируемых на области своего задания, более того, пусть существуют единственные обратные операторы к следующим функциям: $z = x - av_k(x)$, $z = x + av_k(x)$, $z = \gamma_1(t) - at$, $z = \gamma_2(t) + at$, которые также являются дважды непрерывно дифференцируемыми функциями в области задания, выполняются условия согласования для граничных и начальных условий (19), (20), и выполняются условия леммы 3, тогда решение v задачи (7)–(9) на $\Omega^{(k)}$ существует, единственно и решение является дважды непрерывно дифференцируемой функцией своих аргументов.

Начальные условия для области можно определить через решение на предыдущей области по формуле

$$\begin{aligned} \varphi_k(x) &= v^{(k-1)}(x - as_k(x), x + as_k(x)), \\ \psi_k(x) &= -a \partial_\xi v^{(k-1)}(x - as_k(x), x + as_k(x)) + a \partial_\eta v^{(k-1)}(x - as_k(x), x + as_k(x)). \end{aligned} \quad (21)$$

Л е м м а 5. Пусть для областей $\Omega^{(k)}$ и $\Omega^{(k-1)}$ выполняются условия леммы 4 и границы области γ_1 и γ_2 являются дважды непрерывно дифференцируемыми функциями. Тогда, если определить начальные условия для задачи в области $\Omega^{(k)}$ на границе по формуле (21), то решение в области $\overline{\Omega^{(k)} \cup \Omega^{(k-1)}}$ всегда будет существовать в классе $C^2(\overline{\Omega^{(k)} \cup \Omega^{(k-1)}})$ и будет единственным.

Т е о р е м а. Пусть выполняются условия леммы 4, для любого k существует единственное решение уравнений $z = x - av_k(x)$, $z = x + av_k(x)$, $z = \gamma_1(t) - at$, $z = \gamma_2(t) + at$, причем обратный оператор к этим функциям принадлежит классу $C^2(\Omega^{(k)})$ для всех k . Функции, которые задают границы являются дважды непрерывно дифференцируемыми на множестве своего задания, для них выполняется условие. Для начальных и граничных условий выполняются условия согласования (19), (20) при $k = 0$. Тогда в классе $C^2(\overline{\Omega})$ существует единственное решение задачи (7)–(9).

Для решения неоднородной задачи можно воспользоваться классическим методом Дюамеля, изложенном в [5], и потребовать для вспомогательной задачи выполнения условий теоремы.

Литература

1. Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В. Квантовые поля. М., 2005.
2. Корзюк В. И. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 1996. № 3. С. 55–71.
3. Хапаев А. М., Цыганков А. А. // Журн. вычислительной математики и математ. физики. 1997. Т. 37, № 8. С. 975–978.
4. Алексеева Л. А. // Математ. журн. 2006. Т. 6, № 1(19). С. 16–32.
5. Корзюк В. И. Уравнения математической физики (курс лекций). Минск, 2008.

V. I. KORZYUK, I. I. STOLYARCHUK

korzyuk@bsu.by; ivan.telkontar@gmail.com

CLASSICAL SOLUTION TO THE FIRST MIXED PROBLEM FOR KLEIN–GORDON–FOCK EQUATION IN THE CURVILINEAR HALF-STRIP

Summary

Sufficient conditions for existence of the unique solution in class C^2 for the domains of definition for the first mixed problem for homogeneous and non-homogeneous Klein–Gordon–Fock equation in the curvilinear half-strip are deduced using the characteristics method. Solution of the problem is reduced to solution of Voltaire’s second-type equivalent equation.

ИНФОРМАТИКА

УДК 004.932.72

*И. А. БОРИСКЕВИЧ, В. Ю. ЦВЕТКОВ***ПРОСТРАНСТВЕННО-ЧАСТОТНЫЙ КОВАРИАЦИОННЫЙ ПОИСК
МАЛОРАЗМЕРНЫХ ЦЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕПРОРЕЖЕННОГО ДИСКРЕТНОГО
ЛИФТИНГ ВЕЙВЛЕТ-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ХААРА***(Представлено академиком В. А. Лабуновым)**Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск**Поступило 02.06.2014*

Введение. Сопровождение малоразмерной цели по видеоданным заключается в параметризации выделенного оператором фрагмента опорного кадра (признакового изображения) и поиске наиболее соответствующих ему фрагментов на последующих кадрах видеопоследовательности. Во многих случаях рассматриваемая задача усложняется жесткими требованиями к быстродействию, использованием нестационарной видеокамеры и аналогового видеотракта. Это приводит к неустойчивой работе контура сопровождения при увеличении уровня шума и ухудшении контрастно-яркостных характеристик видеопоследовательности, прореживании кадров и пропадании цели.

В настоящее время для сопровождения целей широко используются методы, основанные на среднем сдвиге [1], обучаемых классификаторах [2], вычитании фона [3] и ковариационных признаках [4]. В методе сопровождения на основе среднего сдвига используется итеративный корреляционный поиск соответствия области анализа текущего кадра с эталонным изображением цели, начиная с позиции сопровождаемого объекта на предыдущем кадре. Метод на основе обучаемых классификаторов является его развитием и позволяет повысить скорость поиска цели за счет параллельной обработки. Данные методы не могут использоваться для сопровождения малоразмерных целей в условиях нестационарной видеокамеры из-за ограничений на величину межкадрового смещения цели. Метод на основе вычитания фона обеспечивает сопровождение малоразмерных целей в условиях нестационарной видеокамеры за счет стабилизации текущего кадра относительно предыдущего (опорного) кадра и обнаружения объекта посредством вычисления разности опорного и стабилизированного кадров. Недостатком данного метода является высокая вычислительная сложность стабилизации кадров, что делает проблематичным его реализацию в реальном масштабе времени. Более эффективным для сопровождения малоразмерных целей в условиях нестационарной видеокамеры является метод пространственного ковариационного поиска [4], учитывающий как яркостные, так и текстурные свойства цели. Однако вычислительная сложность и вероятность ложного обнаружения цели в данном методе резко возрастают при повышении скорости движения цели и видеокамеры, а также при увеличении уровня шума и снижении контраста видеопоследовательности. Устранение перечисленных недостатков возможно за счет использования в качестве признаков изображений субобластей аппроксимирующих и детализирующих коэффициентов непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара. Это позволяет снизить вычислительную сложность и вероятность ложного обнаружения цели за счет компактного представления пространственно-частотных свойств цели и уменьшения размеров дескрипторов.

Цель работы – разработка пространственно-частотного ковариационного метода поиска малоразмерных целей на основе непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара.

Пространственный ковариационный поиск цели. Метод пространственного ковариационного поиска цели основан на вычислении ковариационных матриц изображений эталона и окон-кандидатов на каждом кадре видеопоследовательности [4]. Элементы ковариационной матрицы признаков $C_I = \|c_I(i, j)\|_{i,j=1,D}$ изображения I вычисляются с помощью выражения

$$c_I(i, j) = \frac{1}{XY} \sum_{x=1}^X \sum_{y=1}^Y (f(x, y, i) - \mu(i))(f(x, y, j) - \mu(j)),$$

где $f(x, y, d) = (M(x) \ M(y) \ I(x, y) \ |I_x(x, y)| \ |I_y(x, y)| \ |I_{xx}(x, y)| \ |I_{yy}(x, y)|)$ – элемент признакового образа $F_I = \|f(x, y, d)\|_{x=1, X, y=1, Y, d=1, D}$; $\mu(d)$ – покомпонентное среднее арифметическое элементов признакового образа; X, Y – количество пикселей изображения по горизонтали и вертикали; D – количество признаков изображений в признаковом образе F_I ; $M(x), M(y)$ – координатные матрицы, определяющие веса окон-кандидатов вблизи позиции цели на предыдущем кадре; $I_x(x, y), I_y(x, y), I_{xx}(x, y), I_{yy}(x, y)$ – первые и вторые производные по вертикали и горизонтали от интенсивности пикселей изображения I .

Определение новой позиции цели производится с помощью инвариантной римановой метрики в результате сравнения ковариационных матриц $C_E, C_I \in \text{Sym}_d^+$, описывающих изображения эталона и окна-кандидата в области цели

$$\rho_I^2(C_E, C_I) = \sum_{i=1}^n \log^2 \lambda_i(C_E, C_I) = \text{tr}[\log^2(C_E^{-1/2} C_I C_E^{-1/2})],$$

где Sym_d^+ – связанное риманово многообразие, являющееся локально евклидовым топологическим пространством; $\lambda_i(C_E, C_I)_{i=1, \dots, n}$ – i -е обобщенное собственное значение ковариационных матриц C_E и C_I , вычисленное из $(\lambda_i C_E x_E - C_I x_I = 0)_{i=1, \dots, d}$; $x_i \neq 0$ – обобщенные собственные векторы; $\text{tr}[A]$ – след матрицы A , представляющий собой сумму элементов главной диагонали матрицы $\text{tr}[A] = \sum_i a_{i,i}$.

Недостатком метода пространственного ковариационного поиска является высокая вычислительная сложность, связанная с размером ковариационной матрицы и признаковых образов. Устранение данного недостатка возможно за счет исключения координатных матриц из признакового образа и выбора более компактного представления пространственно-частотных свойств цели, позволяющего уменьшить количество признаков изображений.

Непрореженное дискретное лифтинг вейвлет-преобразование Хаара. Для уменьшения размерности признакового образа предлагается использовать непрореженное дискретное лифтинг вейвлет-преобразование Хаара (UHLWT – undecimated Haar lifting wavelet transform).

Вычисление аппроксимирующих $a(l) = \|a_i(l)\|_{i=1, N}$ и детализирующих $d(l) = \|d_i(l)\|_{i=1, N}$ вейвлет-коэффициентов Хаара на l -м уровне разложения производится согласно выражений

$$\begin{aligned} d(l) &= a(l-1) - P(l)a(l-1), \\ a(l) &= a(l-1) + U(l)d(l), \end{aligned}$$

где $P(l) = p_1(l, z(2^l)), p_2(l, z(2^l)), \dots, p_N(l)$, $U(l) = u_1(l, z(2^l)), u_2(l, z(2^l)), \dots, u_N(l)$ – операторы предсказания и обновления для l -го уровня непрореженного вейвлет-разложения Хаара; $z(2^l) = 0(1), \dots, 0(2^l)$ – величина заполнения нулями между соседними значащими элементами операторов предсказания и обновления.

При использовании непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования (рис. 1, *а*) за счет исключения шага декомпозиции на каждом уровне разложения производится формирование субобластей, размер которых равен размеру исходного видеокadra [5]. Это позволяет повысить точность локализации малоразмерных целей для ковариационного дескриптора до 6,3 раз по сравнению с прореженным дискретным лифтинг вейвлет-преобразованием Хаара (рис. 1, *б*) за счет извлечения дополнительной контурно-фоновой информации при сопоставимой устойчивости локализации цели к зашумлению и изменению интенсивности пикселей изображений [6]. По сравнению с другими подходами к построению признаковых изображений (градиентными, гистограммными, текстурными, пространственно-временными [7]) непрореженное дискретное лифтинг вейвлет-преобразование Хаара [8] имеет низкую вычислительную сложность.

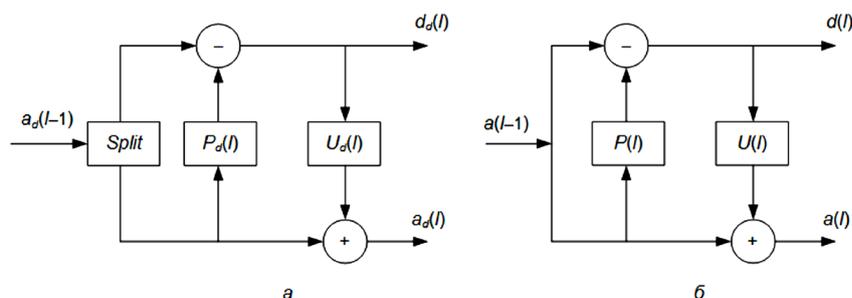


Рис. 1. Схемы вычисления одномерных дискретных лифтинг вейвлет-преобразований Хаара: *a* – без прореживания; *б* – с прореживанием

Метод быстрого пространственно-частотного ковариационного поиска малоразмерной цели. Для быстрого поиска малоразмерных целей предлагается пространственно-частотный ковариационный метод поиска, основанный на непрореженном дискретном лифтинг вейвлет-преобразовании Хаара. Сущность метода состоит в формировании признаков изображений для перекрывающихся признаков окон в пределах области поиска цели на текущем кадре видеопоследовательности, вычислении ковариационных матриц признаков изображений и их сравнении с матрицей эталона. В отличие от метода пространственного корреляционного поиска цели предложенный метод использует субобласти аппроксимирующих и детализирующих коэффициентов непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара в качестве признаков изображений для формирования ковариационного дескриптора (рис. 2). Это обеспечивает лучшую пространственно-частотную локализацию цели и позволяет уменьшить время и вероятность ложного обнаружения цели, повысить устойчивость к шуму и изменению контраста видеопоследовательности. В качестве признаков изображений предлагается использовать следующие поддиапазоны коэффициентов первого уровня непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара: аппроксимирующие (LL); вертикальные (LH), горизонтальные (HL) и диагональные (HH) детализирующие; суммарные детализирующие (H).

Алгоритм пространственно-частотного ковариационного поиска цели включает следующие шаги.

1. Инициализация начальных параметров алгоритма.

1.1. Формирование эталонного изображения E цели.

Производится считывание первого кадра $I(t) = \|i(t, x, y)\|_{(x=1, X, y=1, Y)}$ видеопоследовательности $I = \|I(t)\|_{t=1, T}$, где $X \times Y$ – размер кадра; $t = 1, T$ и T – номер и число кадров в видеопоследовательности соответственно. В качестве эталонного изображения выбирается прямоугольная область размером $M \times N$ на первом кадре видеопоследовательности, центральный пиксель которой является центром цели.

1.2. Формирование ковариационной матрицы и гистограммы эталонного изображения цели.

Для эталонного изображения E вычисляются ковариационная матрица C_E и гистограмма H_E .

1.3. Инициализация счетчиков кадров.

Устанавливаются начальные значения счетчиков кадров видеопоследовательности $t = 1$ и последовательных кадров без обнаруженной цели $T_a = 0$.

2. Начало цикла обработки кадров видеопоследовательности.

Переход к обработке очередного кадра видеопоследовательности. Значение счетчика кадров видеопоследовательности увеличивается на единицу: $t = t + 1$.

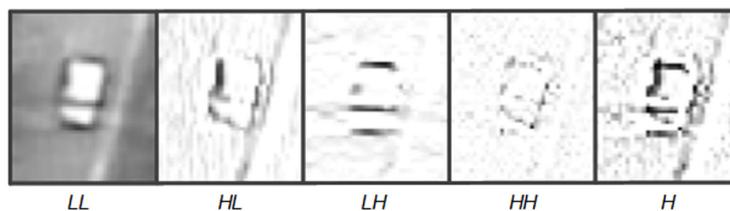


Рис. 2. Признаковые изображения, вычисленные в результате непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара (LL/LH/HL/HH/H)

3. Определение области цели на t -м кадре видеопоследовательности.

В зависимости от условий область цели может быть образована пикселями наиболее вероятного положения цели или включать весь кадр.

4. Начало цикла обработки признаков окон.

4.1. Инициализация счетчика признаков окон: $l = 0$.

4.2. Вычисление элементов пространственно-частотной ковариационной матрицы $C_l(t) = \|c_l(i, j)\|_{i, j=1, \overline{D}}$ для l -го признакового окна

$$c_l(i, j) = \frac{1}{XY} (F(i) - \mu(i))(F(j) - \mu(j)),$$

где $F_l = \|LL(x, y) \quad HL(x, y) \quad LH(x, y) \quad HH(x, y)\|_{x=1, \overline{X}, y=1, \overline{Y}}$ – признаковый образ, состоящий из аппроксимирующих и детализирующих вертикальных, горизонтальных и диагональных коэффициентов непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара.

4.3. Вычисление весовой метрики сходства $\rho_l^2(t, C_E, C_l(t))$ ковариационных матриц l -го признакового окна $C_l(t)$ и эталона C_E с учетом близости к ожидаемому положению цели

$$\rho_l^2(C_E, C_l) = w_l \text{tr}[\log^2(C_E^{-1/2} C_l C_E^{-1/2})],$$

где $w_l = f(l, X, Y)$ – позиционный весовой коэффициент, учитывающий размеры цели и положение текущего признакового окна относительно ожидаемого положения цели. В зависимости от условий в качестве ожидаемого положения цели может использоваться положение цели на предыдущем кадре или прогнозируемое положение с учетом перемещения камеры и цели.

4.4. Значение счетчика признаков окон увеличивается на единицу: $l = l + 1$.

4.5. Проверка условия окончания цикла обработки признаков окон. Если $l < L$, то осуществляется переход на шаг 4.2, иначе – выход из цикла обработки признаков окон.

5. Выбор лучшего признакового окна.

Номер лучшего признакового окна $W \in [1, L]$ вычисляется с помощью соотношения

$$W = \arg \max_{l \in \{1, L\}} (\rho_l^2(t, C_E, C_l(t))),$$

где $\arg \max_x(f(x))$ – функция максимизации, вычисляющая аргумент, соответствующий максимальному значению функции.

6. Сравнение метрики сходства с порогом.

Производится сравнение значения метрики сходства $\rho_W^2(t, C_E, C_l(t))$ для W -го признакового окна с заданным пороговым значением ρ_{Th}^2 . Если условие $\rho_W^2(t, C_E, C_l(t)) > \rho_{Th}^2$ не выполняется, то принимается решение об отсутствии цели на t -м кадре видеопоследовательности. Значение счетчика T_a последовательных кадров без обнаруженной цели увеличивается на единицу ($T_a = T_a + 1$) и осуществляется переход к шагу 7. Если условие $\rho_W^2(t, C_E, C_l(t)) > \rho_{Th}^2$ выполняется, то принимается решение об обнаружении цели, счетчик T_a обнуляется и производится переход к шагу 7.

7. Проверка условия окончания цикла обработки кадров видеопоследовательности.

Если обработка кадров не завершена ($t < T$) осуществляется переход на шаг 2, иначе – выход из алгоритма.

В результате выполнения данного алгоритма для каждого кадра видеопоследовательности определяются координаты центра лучшего признакового окна W , в котором обнаружена цель или принимается решение об отсутствии цели в кадре.

Оценка эффективности пространственно-частотного ковариационного метода поиска цели. Для оценки эффективности предложенного пространственно-частотного ковариационного метода использованы вероятность правильного обнаружения и время обработки кадра (обнаружения цели), оцениваемые в условиях изменения частоты, контраста и зашумления кадров.

Рассмотрены три комбинации коэффициентов первого уровня непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара для вычисления ковариационного дескриптора: аппроксимирующие и все детализирующие (WTC), аппроксимирующие и суммарные детализирующие (LL/H), аппроксимирующие и диагональные детализирующие (LL/HH).

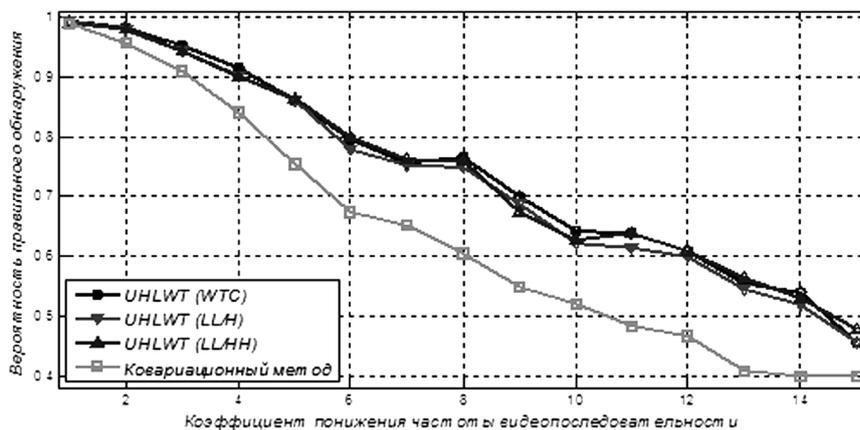


Рис. 3. Вероятность правильного обнаружения цели

Установлено, что при понижении частоты кадров предложенный метод позволяет повысить вероятность правильного обнаружения цели на 15,5 % для ковариационного дескриптора на основе всех коэффициентов первого уровня разложения непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара, на 13,9 % – для аппроксимирующих и суммарных детализирующих коэффициентов и на 15,1 % – для аппроксимирующих и диагональных детализирующих коэффициентов (рис. 3).

Для оценки вероятности правильного обнаружения в условиях зашумления кадров использовался аддитивный гауссовый шум с нулевым средним и дисперсией σ_n^2 . Установлено, что по сравнению с пространственным ковариационным методом предложенный метод в среднем на 10,7 % более устойчив к зашумлению при использовании всех коэффициентов первого уровня непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара, обладает сопоставимой устойчивостью при использовании аппроксимирующих и суммарных детализирующих коэффициентов, обладает худшей устойчивостью к зашумлению при использовании аппроксимирующих и диагональных детализирующих коэффициентов (рис. 4).

Для оценки вероятности правильного обнаружения цели в условиях изменения контрастно-яркостных характеристик видеопоследовательности проводилась коррекция интенсивности пикселей в заданном диапазоне. Установлено, что предложенный метод обладает лучшей на 4,4 % устойчивостью к изменению контрастно-яркостных характеристик видеопоследовательности по сравнению с пространственным ковариационным методом (рис. 5).

Время поиска цели на одном кадре видеопоследовательности оценивалось в среде программирования MATLAB R2013a на компьютере с процессором Intel Core i5 (2,6 ГГц) и ОЗУ 4 ГБ. Обработано 10 видеопоследовательностей (1500 видеок кадров) размером 720×480 пикселей, полученных с беспилотного летательного аппарата. Площадь сопровождаемой цели изменялась

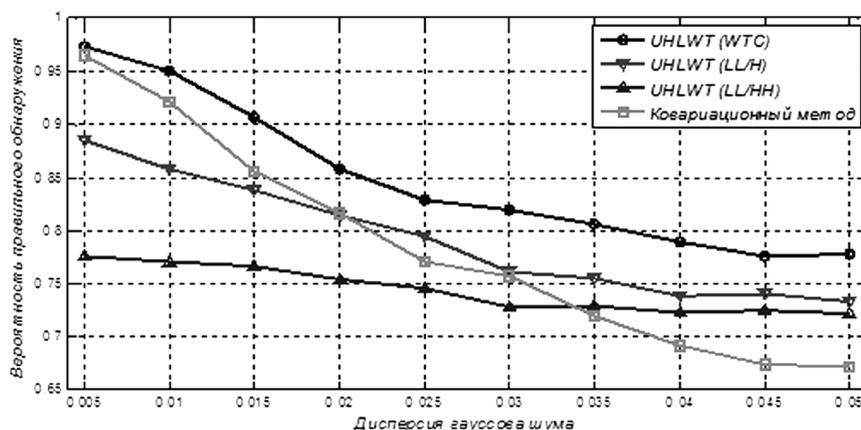


Рис. 4. Устойчивость методов обнаружения цели к шуму

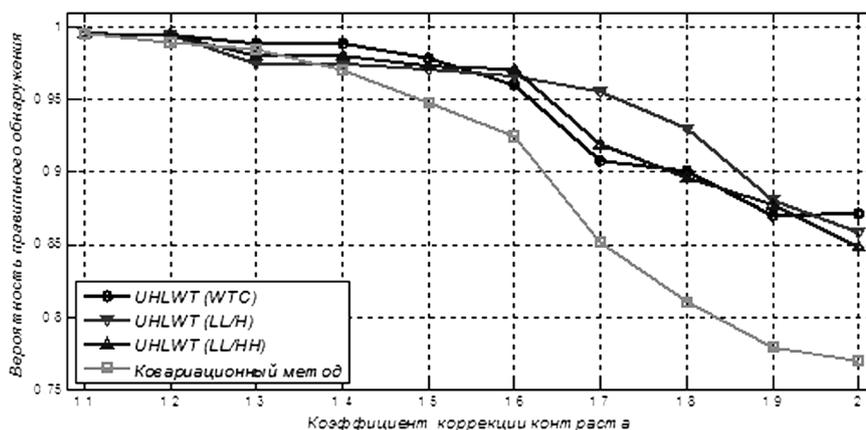


Рис. 5. Устойчивость методов обнаружения цели к изменению контрастно-яркостных характеристик видеопоследовательности

в диапазоне от 100 до 400 пикселей. Среднее время обработки одного кадра видеопоследовательности при использовании ковариационного метода составило 347,1 мс, при использовании модифицированного метода на основе всех коэффициентов первого уровня непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара – 48,2 мс (выигрыш 7,2 раза), на основе аппроксимирующих и суммарных детализирующих коэффициентов – 41,7 мс (выигрыш 8,3 раза), на основе аппроксимирующих и диагональных детализирующих – 41,6 мс (выигрыш 8,3 раза).

Таким образом, для обеспечения лучшей устойчивости к зашумлению целесообразно формировать ковариационный дескриптор на основе субобласти аппроксимирующих и трех субобластей детализирующих коэффициентов первого уровня непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара, для лучшего быстродействия – на основе субобласти аппроксимирующих и суммарной субобласти детализирующих коэффициентов.

Заключение. Предложен пространственно-частотный ковариационный метод поиска малоразмерных целей на кадрах видеопоследовательности, основанный на вычислении непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара. Показано, что предложенный метод по сравнению с пространственным ковариационным методом обеспечивает повышение скорости обработки кадров от 7,2 до 8,3 раз. Установлено, что по сравнению с пространственным ковариационным методом предложенный пространственно-частотный ковариационный метод позволяет увеличить вероятность правильного обнаружения цели от 13,9 до 15,5 % при понижении кадровой частоты видеопоследовательности, повысить устойчивость к зашумлению в среднем на 10,7 % и повысить устойчивость к изменению контрастно-яркостных характеристик видеопоследовательности на 4,4 %.

Литература

1. Porikli F., Tuzel O. // Proceedings of IEEE Int'l. Conference on Multimedia and Expo. 2005. P. 1234–1237.
2. Avidan S. // Proc. IEEE Conf. on Computer Vision and Pattern Recognition. 2005. Vol. 2. P. 494–501.
3. Ribaric S., Adrinek G., Segvic S. // Proceedings of the 12th IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference. 2004. P. 231–234.
4. Tuzel O., Porikli F., Meer P. // Proc. 9th European Conf. on Computer Vision. 2006. Vol. 2. P. 589–600.
5. Meng J. // IEEE International Symposium on Communication and Information Technologies. 2005. Vol. 1. P. 606–609.
6. Борискевич И. А., Цветков В. Ю., Аль-Хелли Ф. А. М. // Телекоммуникации: сети и технологии, алгебраическое кодирование и безопасность данных: Материалы Междунар. науч.-техн. семинара (Минск, апрель–декабрь 2013 г.). Минск, 2014. С. 16–21.
7. Yang H., Shao L. // Neurocomputing. 2011. Vol. 74. P. 3823–3831.
8. Oren M., Papageorgiou C. // Proceedings of IEEE International on Computer Vision and Pattern Recognition. 1997. Vol. 97. P. 193–199.

I. A. BARYSKIEVIC, V. Yu. TSVIATKOU

anbor@bsuir.by

SPATIAL-FREQUENCY COVARIANCE SEARCH FOR LOW-SIZED TARGETS BASED ON HAAR UNDECIMATED LIFTING WAVELET TRANSFORM

Summary

A spatial-frequency covariance method of search for low-sized targets on video frames is proposed. It is based on Haar undecimated lifting wavelet transform. The method allows one to reduce computation time and to increase the probability of correct detection of target by using Haar undecimated lifting wavelet transform for calculation of a covariance descriptor.

ФИЗИКА

УДК 539.184;621.382.2;621.384

Член-корреспондент Ф. Ф. КОМАРОВ¹, А. С. КАМЫШАН¹,
В. В. ПИЛЬКО¹, П. А. ГРИШИН¹, Г. А. УРЬЕВ²

**СПЕКТРОМЕТР ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
С ИОННЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ**¹Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, Минск²РНПЦ травматологии и ортопедии

Министерства здравоохранения Республики Беларусь, Минск

Поступило 16.04.2014

Введение. Метод рентгеноспектрального анализа с ионным возбуждением возник как соединение традиционных рентгеноспектральных методов исследования твердых тел и методов, основанных на применении пучков ускоренных ионов. Как известно, традиционными способами возбуждения рентгеновских квантов являются облучение исследуемого образца пучком электронов или рентгеновским излучением. Возбуждение характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) тяжелыми частицами известно практически со времен открытия радиоактивности. В настоящее время при рентгенографическом анализе используются α -частицы радиоактивных источников. Однако низкая активность излучателей, монохроматичность и невозможность изменять энергию частиц ограничивают пороговую чувствительность анализа, а для снятия энергетического спектра требуется значительное время.

Ситуация резко улучшается, если для возбуждения рентгеновского излучения использовать сфокусированные пучки ионов, получаемые на ускорителях:

- а) за счет повышения интенсивности пучка сокращается время экспозиции;
- б) изменяя энергию можно получить оптимальные условия возбуждения для исследуемого сорта атомов;
- в) низкий фон тормозного излучения по сравнению с возбуждением ХРИ электронами;
- г) в силу того, что ионы тормозятся в пределах тонкого приповерхностного слоя ~ 1 мкм, а в ряде случаев в слое толщиной порядка 0,01 мкм (тяжелые ионы с энергией меньше 1 МэВ), метод идеально подходит для исследования тонких образцов, содержащих малое количество исследуемого состава, а также послойного анализа массивных объектов;
- д) применение современных полупроводниковых детекторов с энергетическим разрешением в несколько сот эВ и диапазоном измеряемых энергий до 60 кэВ позволяет проводить анализ ряда элементов при одном измерении. При этом возможна высокая степень автоматизации измерений.

Цель работы – создание на базе электростатического ускорителя ионов спектрометра ХРИ для определения элементного состава твердых тел, в том числе и биологического происхождения, и проверка его работоспособности на различного вида объектах.

Состав и энергетическое разрешение спектрометра. Спектрометр ХРИ создан на базе электростатического ускорителя ионов AN-2500, позволяющего получать ионные пучки водорода и гелия с монохроматичностью не более 0,1 % и плотностью тока на мишени от $1,25 \cdot 10^{-7}$ до $1,25 \cdot 10^{-5}$ А/см² в диапазоне энергий от 500 до 2500 кэВ

Структурная схема спектрометра приведена на рис. 1. Блоки 10 и 11 в структурной схеме спектрометра предназначены для регистрации количества ионов, падающих на исследуемую

мишень. В качестве регистрирующего блока используется Si(Li) детектор с предварительным усилителем производства фирмы ORTEC (США). Его параметры:

энергетическое разрешение на линии 5,9 кэВ, эВ 150
 энергетический диапазон регистрации, кэВ (1–60)
 нелинейность на 90 % динамического диапазона, %

не более 0,05

коэффициент преобразования, мВ/кэВ 1,3

напряжение смещения, В –1500

диаметр входного окна, мм 20

толщина входного окна, мкм 0,1

Энергетическое разрешение спектрометра определялось с использованием источника ^{55}Fe типа ОСГИ-3х активностью 9 кБк. На рис. 2 приведен энергетический спектр этого источника, измеренный нашим спектрометром. Источник ^{55}Fe имеет две линии с энергиями 5,9 и 6,49 кэВ и выходом 24,9 и 3,4 % соответственно. Из рис. 2 следует, что площади под пиками согласуются с величинами соответствующих выходов и энергетическое разрешение спектрометра, измеренное по линии 5,9 кэВ, составляет 151 эВ (паспортное значение разрешения детектора – 150 эВ).

Результаты и их обсуждение. Для проверки работоспособности спектрометра ХРИ нами были измерены энергетические спектры ХРИ металлического держателя мишени и срезов костной ткани, предоставленных ГУ «Республиканский научно-практический центр травматологии и ортопедии».

На рис. 3 приведен спектр ХРИ, возбужденный протонами с энергией 1 МэВ в материале держателя мишеней. Ток ионного пучка составлял 3 нА.

Видно, что приповерхностный слой мишенедержателя состоит из десяти элементов. Следует отметить, что такие элементы, как хлор, калий в состав материала мишенедержателя не входят и их следы остались от использовавшихся мишеней. Кроме того, в спектре практически не наблюдается фона, что свидетельствует о преимуществе возбуждения ХРИ ионными пучками.

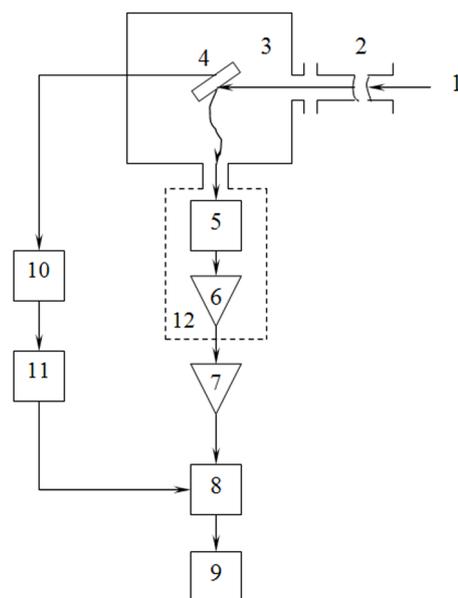


Рис. 1. Структурная схема измерительного комплекса: 1 – ионный пучок после магнита-сепаратора; 2 – ионопровод; 3 – мишенная камера; 4 – образец; 5 – Si(Li) детектор; 6 – предусилитель; 7 – усилитель ORTEC 570; 8 – анализатор импульсов, встроенный в ПЭВМ; 9 – ПЭВМ; 10 – измеритель тока; 11 – преобразователь ток–частота; 12 – криостат

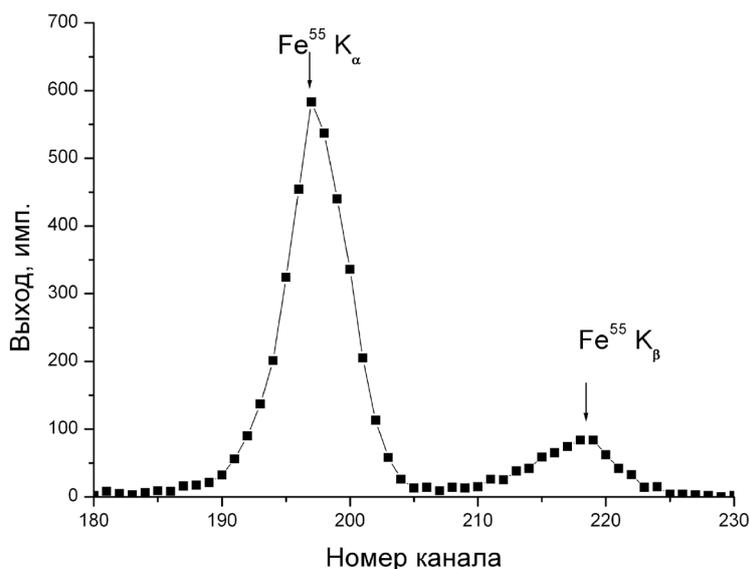


Рис. 2. Энергетический спектр излучения ^{55}Fe

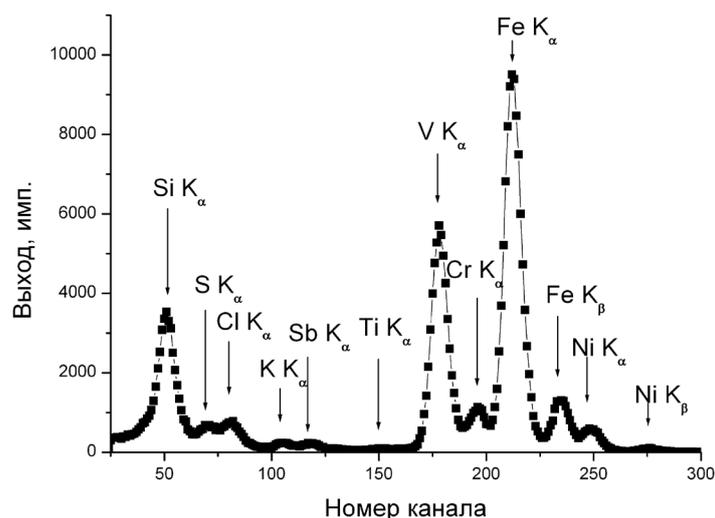


Рис. 3. Энергетический спектр ХРИ мишенедержателя

В качестве биологических исследуемых образцов использовались срезы костных тканей головки (дефектная ткань) и шейки бедра (здоровая ткань), взятые у прооперированных по поводу замены тазобедренного сустава больных коксартрозом. Основной метаболической функцией кости является поддержание минерального гомеостаза, поскольку большинство химических элементов использует костную ткань как депо. При различных патологических состояниях, вызванных нарушением как структуры кости, так и общего состояния организма происходит перераспределение минерального состава костного матрикса, сопровождающееся накоплением, потерей или перераспределением минеральной фазы ткани. Таким образом, оценка распределения химических элементов в костной ткани может свидетельствовать о функциональном состоянии кости [1; 2]. Размеры среза составляли порядка $10 \times 10 \times 3$ мм. Образцы помещались в измерительную камеру, в которой создавался вакуум $(4-5) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В качестве генерирующих ХРИ ионов использовались ионы водорода с энергией 1 МэВ. Ток ионного пучка на мишени составлял 10 нА.

Измерения энергетических спектров срезов костных тканей проводились при равных количествах ионов, попавших на образец, с целью проведения достоверного сравнения энергетических спектров от больных и здоровых тканей.

На рис. 4 приведены спектры ХРИ костных тканей больного коксартрозом 3 степени. Из рисунка следует, что спектр состоит из шести линий, соответствующих химическим элементам: Al, P, Ca, Cr и Fe. Линия Al K_{α} появилась вследствие рассеяния ионного пучка на входном коллиматоре и ее интенсивность зависит от его траектории. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что ин-

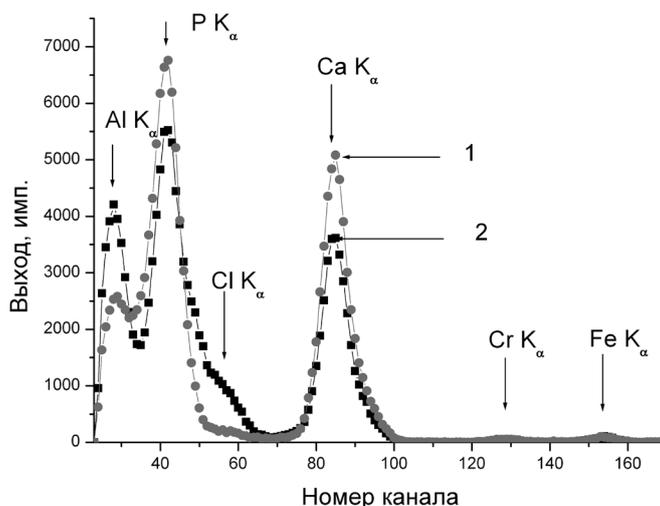


Рис. 4. Энергетические спектры ХРИ костной ткани: 1 – шейка бедра; 2 – головка бедра

тенсивность линий фосфора и кальция у больной ткани уменьшается на 20 и 30 % соответственно. В то же время существенно, почти в пять раз, возрастает количество хлора, что свидетельствует о наличии солевых отложений в больной ткани. Отсутствие в спектрах ХРИ линии натрия связано с тем, что энергия линии Na K_{α} равна 1,03 кэВ и находится ниже порога регистрации рентгеновских квантов спектрометром.

Заключение. Полученные экспериментальные результаты доказывают возможность использования созданного на базе электростатического ускорителя ионов спектрометра ХРИ для исследования элементного состава приповерхностных слоев твердотельных материалов промышленного назначения, а также биологических объектов.

Литература

1. *Frost H. M.* // The anatomical record. 1996. Vol. 244. P. 139–147.
2. *Schoenau E.* // Calcif Tissue Int. 2002. Vol. 70. P. 405–407.

F. F. KOMAROV, A. S. KAMYSHAN, V. V. PILKO, P. A. HRYSHYN, G. A. URJEV

KomarovF@bsu.by

ION EXCITATION CHARACTERISTIC X-RAY SPECTROMETER

Summary

An ion excitation characteristic X-ray spectrometer was created on the basis of an ion electrostatic accelerator AN-2500. The energy resolution of the spectrometer measured on the 5.9 keV line of the ^{55}Fe spectrometric source is about of 151 eV. The characteristic X-ray spectra of the bony tissue section, which were affected to coxarthrosis, were measured. It is shown that the intensity of P and Ca spectral lines in the sick tissue is reduced by 20 and 30 %, respectively. Meanwhile, the amount of chlorine increases almost five times, which indicates the accumulation of salts in the sick tissue.

УДК 533.9.004.14; 537.872.31

Л. В. СИМОНЧИК, М. С. УСАЧЁНОК

ОДНОМЕРНАЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ПОЛОСОВАЯ СТРУКТУРА ИЗ ПЛАЗМЕННЫХ СТОЛБОВ

(Представлено членом-корреспондентом С. В. Гапоненко)

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступило 04.04.2014

Введение. В последние годы возрос интерес к созданию, исследованию и применению EBG (electromagnetic band gap) структур (или электромагнитных кристаллов) в элементах волноводной и антенной техники СВЧ (частотно избирательных поверхностей, фильтров, мультиплексоров, аттенуаторов, модуляторов, переключателей) [1–5]. EBG структуры являются аналогами фотонных кристаллов в оптическом диапазоне длин волн и, соответственно, характеризуются наличием полосового спектра пропускания [1; 6]. Большинство устройств в СВЧ области, основанных на эффекте EBG структуры, реализуются из металлических или диэлектрических элементов, имеют фиксированные параметры и не имеют возможности быстрого изменения конфигурации или подстройки. Это является проблемой для создания скоростных, сложных систем приема-передачи СВЧ излучения, управляемых с помощью компьютера. Газоразрядная плазма имеет большой потенциал для ее применения в EBG устройствах СВЧ в качестве управляющих элементов [7; 8]. Первые эксперименты по созданию двухмерной плазменной электромагнитной структуры на базе барьерного разряда были представлены в [9]. Полученное подавление сигнала СВЧ в полосе заграждения структуры составило 5 раз.

Для эффективного использования плазмы в EBG структурах необходимо, чтобы ее плазменная частота была во много раз больше частоты падающего излучения и частоты столкновений электронов с нейтральными частицами $\omega_{pe} \gg \omega \gg \nu$, или чтобы концентрация электронов в ней была значительно больше критической для падающего излучения СВЧ

$$n \gg n_c.$$

В качестве примера одномерной (1D) EBG структуры в нашей работе рассматривается полосно-пропускающий волноводный фильтр, который находит широкое распространение в технике СВЧ. В стандартном волноводе X -диапазона длин волн волноводный фильтр формируется путем размещения в сечении волновода металлических (или диэлектрических) стержней (резонансных окон), равномерно распределенных вдоль направления распространения волн. Стержни являются диафрагмами, образующими резонаторы в волноводе. Настройка и контроль характеристик СВЧ фильтров (коэффициента пропускания, поляризации и т. д.) осуществляется путем изменения электрической длины резонаторов за счет введения дополнительных неоднородностей в резонаторы (механический способ) [10] или за счет изменения электрических свойств диафрагм (электрический способ) [11]. Последний способ на данный момент наиболее перспективен. Примером фильтров с таким управлением является фильтр на основе монокристаллического железиттриевого граната, состоящий из трех-четырёх резонаторов и обеспечивающий высокую избирательность и ослабление – 70–80 дБ вне полосы пропускания. Однако рабочая мощность такого рода фильтров не превышает примерно 10 мВт и скорость переключения составляет порядка миллисекунд [11]. Электрическая перестройка также используется для создания быстродействующих модуляторов, переключателей и аттенуаторов, например, в диодных модуляторах СВЧ [12] время переключения составляет менее 10 нс, однако максимально допустимый уровень мощности не превышает 1 Вт.

Использование плазмы тлеющего разряда для управления характеристиками волноводного фильтра СВЧ кажется привлекательным, так как фильтры с плазменным управлением должны работать при больших мощностях падающего излучения СВЧ и иметь высокую скорость переключения, что демонстрируется в данной работе.

Расчет одномерной периодической структуры из плазменных столбов в волноводе. Трехмерная модель одномерной структуры из плазменных столбов в волноводной секции представлена на рис. 1, а. Для уменьшения вычислительного времени расчет выполнялся для половины модели. Предполагалось, что плазма является однородной во всех направлениях и частота столбонений отсутствует, а плазменные столбы имеют диаметр $d_1 = 3$ мм и заключены в стеклянные трубки внешним диаметром $d_2 = 4$ мм. Период расположения плазменных столбов был выбран равным $l = 38$ мм, что равно длине волны в волноводе Λ_0 (стандартное сечение волновода X диапазона частот – 23×10 мм²), которая определяется по формуле

$$\Lambda_0 = \lambda_0 (1 - (\lambda_0 / 2a)^2)^{-1/2},$$

где λ_0 – длина волны СВЧ излучения в вакууме; a – размер широкой стенки волновода ($a = 23$ мм). Такая длина резонаторов соответствует частоте 7,5 ГГц, а $\Lambda_0 / 2 = 19$ мм соответствует частоте 10,24 ГГц. Обе частоты попадают в рабочий диапазон частот 7–12 ГГц волновода 23×10 мм².

Для описания характеристик структуры в волноводе применялась матрица рассеяния (S -матрица), используемая в СВЧ технике для описания четырехполосников. Элементы S -матрицы определяются амплитудами падающих и отраженных волн на входах волноводной секции. Если (U_{in}) – амплитуда падающей волны и (U_{out}) – амплитуда отраженной волны, тогда по определению

$$(U_{out}) = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix} (U_{in}),$$

где $s_{mn} = U_{outm} / U_{inn}$ – коэффициент пропускания волны из порта n в порт m при $m \neq n$ либо коэффициент отражения при $m = n$.

Расчет выполнялся в среде программы Ansoft HFSS [13]. При этом библиотека программы была дополнена описанием материала Plasma. Его электрические (действительная часть диэлектрической проницаемости и тангенс диэлектрических потерь) параметры задавались с помощью линейной аппроксимации на краях исследуемого частотного диапазона и вычислялись по формулам

$$\text{Re}(\varepsilon) = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{(\omega^2 + \nu^2)} \quad \text{и} \quad \text{tg}\delta = \frac{\text{Im}(\varepsilon)}{\text{Re}(\varepsilon)} = \frac{\omega_{pe}^2 \nu}{\omega(\omega^2 + \nu^2 - \omega_{pe}^2)}.$$

Магнитная проницаемость и тангенс магнитных потерь принимались постоянными и равными единице и нулю, соответственно, во всем частотном диапазоне.

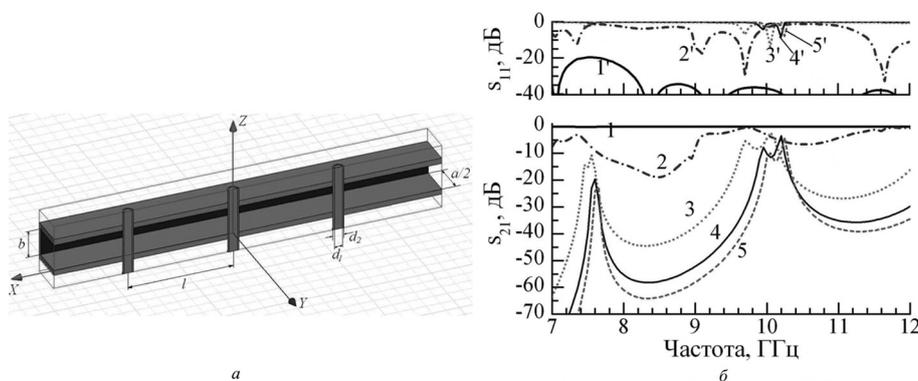


Рис. 1. а – Трехмерная графическая модель 1D EBG структуры в волноводе; б – частотные зависимости коэффициентов s_{11} и s_{21} данной структуры, рассчитанные при концентрации электронов: 1 – 10^{12} см⁻³; 2 – 10^{13} см⁻³; 3 – 10^{14} см⁻³; 4 – 10^{15} см⁻³; 5 – медные стержни

Результаты расчетов коэффициентов s_{11} (отражение) и s_{21} (пропускание) 1D EBG структуры при различных значениях концентрации (от 10^{12} до 10^{15} см $^{-3}$) электронов в плазменных столбах и отсутствии столкновений электронов с нейтральными частицами ($\nu = 0$) представлены на рис. 1, б. При минимальной концентрации, использованной в расчете (10^{12} см $^{-3}$), полосовой спектр пропускания не образуется и СВЧ волна проходит через структуру. При значениях концентрации электронов в столбах (около 10^{13} см $^{-3}$), превышающих критическую (около 10^{12} см $^{-3}$) для частоты распространяющейся волны (10 ГГц), в спектре пропускания начинают появляться полосы заграждения и пропускания. Однако их контрастность малая. Четко различимые полосы пропускания наблюдаются в спектре пропускания при концентрациях электронов, в плазменных столбах более 10^{14} см $^{-3}$. При этом, с увеличением концентрации электронов, обе полосы смещаются в высокочастотную область (низкочастотная – с 7 до 7,5 ГГц и высокочастотная – с 9 до 10,2 ГГц), сужаются и их уровни пропускания уменьшаются до -20 дБ и -5 дБ (у низкочастотной и высокочастотной полос соответственно).

Если исходить из модели, заложенной в расчет, то смещение полос спектра пропускания не должно было наблюдаться, так как спектр пропускания определяется длиной резонаторов, которая не менялась в расчете при различных концентрациях плазмы. По-видимому, наблюдаемое смещение полос пропускания связано с глубиной проникновения СВЧ волны в плазму. Эта глубина характеризуется толщиной скин-слоя δ , которая рассчитывается по формуле [10]

$$\delta = \frac{1}{\alpha},$$

где α – мнимая часть волнового числа СВЧ волны

$$\alpha^2 = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} \left\{ \left[\left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \nu^2} \right)^2 + \frac{\nu^2}{\omega^2} \left(\frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \nu^2} \right)^2 \right]^{1/2} - \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \nu^2} \right) \right\}.$$

Расчет показывает, что при увеличении концентрации электронов от $n_e = 10^{13}$ см $^{-3}$ до $n_e = 10^{15}$ см $^{-3}$ величина скин-слоя уменьшается от 1,8 до 0,2 мм соответственно, что приводит к увеличению эффективного диаметра плазменных столбов и, соответственно, уменьшению длин резонаторов и смещению полос пропускания в сторону больших частот.

Положим величину концентрации электронов в плазменных столбах фиксированной и равной 10^{14} см $^{-3}$. Будем изменять диаметры плазменных столбов от 1 до 6 мм. Соответствующие спектры пропускания представлены на рис. 2, а. Видно, что увеличение диаметров приводит к сужению полос пропускания и увеличению контрастности спектров. Однако при диаметрах равных 5 мм и более пропускание в полосах пропускания начинает заметно уменьшаться и сами полосы искажаются.

Рассмотрим влияние частоты столкновений электронов с нейтральными частицами ν , которая определяет уровень поглощения электромагнитной энергии, на спектр пропускания 1D EBG структуры. Значения S -коэффициентов 1D плазменной EBG структуры при различных значениях

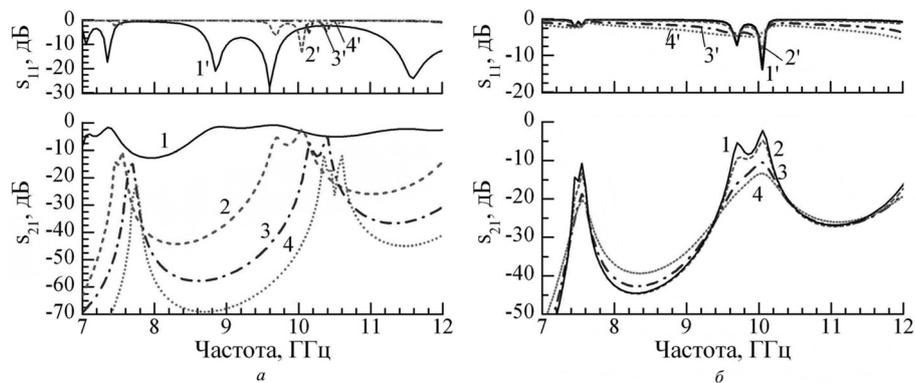


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициентов s_{11} и s_{21} структуры из трех плазменных столбов с $n_e = 10^{14}$ см $^{-3}$: а – при различных значениях диаметров столбов: 1 – 1 мм, 2 – 3 мм, 3 – 5 мм, 4 – 6 мм; б – при различных значениях частоты столкновений: 1 – $\nu = 0$ с $^{-1}$; 2 – $\nu = 10^{10}$ с $^{-1}$; 3 – $\nu = 5 \cdot 10^{10}$ с $^{-1}$; 4 – $\nu = 10^{11}$ с $^{-1}$

ях ν показаны на рис. 2, б. Значение концентрации электронов принималось равным 10^{14} см $^{-3}$. Можно видеть, что при увеличении частоты столкновений происходит уменьшение контрастности спектра пропускания и уменьшение уровня пропускания в полосах пропускания. Первое, по-видимому, связано с увеличением толщины скин-слоя и, соответственно, с уменьшением размеров отражающей части плазмы. Толщина скин-слоя при изменении частоты столкновений от 10^{10} до 10^{11} с $^{-1}$ меняется от 0,53 до 0,85 мм для частоты 9,5 ГГц. Второе связано с поглощением мощности СВЧ волны плазмой, что подтверждается уменьшением отражения s_{11} (рис. 2, б)

Эксперимент. Плазменная одномерная электромагнитная полосовая структура образована в волноводе сечением 23×10 мм 2 и длиной 20 см тремя положительными столбами тлеющего разряда в лампах ГШ-5 (ГШ-6 или ГШ-2), помещенных перпендикулярно широким стенкам волновода в отверстия, расположенные с периодом $l = 38$ мм (рис. 3, а). Лампа ГШ-5 – газоразрядная лампа, наполненная неоном при давлении 70 Торр. Ее внутренний диаметр составляет 3 мм, внешний – 4 мм, длина – 20 см. Постоянное напряжение на электродах лампы при рабочем токе 70 мА составляет 200 В. В соответствии с оценками, выполненными по приведенной напряженности электрического поля в лампах, концентрация электронов в плазме ламп ГШ-5 составляет $0,7 \cdot 10^{13}$ – $3,5 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ при разрядном токе в диапазоне 30–120 мА, что превышает критическую концентрацию для падающего излучения с частотой 7–12 ГГц более чем на порядок величины.

Для установления влияния диаметра плазменного столба на вид спектра пропускания были использованы лампы ГШ, имеющие различные внутренние диаметры: ГШ-6 – 1,5 мм, ГШ-5 – 3 мм и ГШ-2 – 6 мм. Отношение диаметра плазменного столба к периоду их расположения в волноводе составляет 0,026, 0,04 и 0,08 соответственно. Спектр пропускания волноводной секции с лампами ГШ-6 при разрядном токе в них 25 мА, что соответствует плотности тока около 1,4 А/см 2 , представлен на рис. 3, б (кружки). Видно, что практически полное пропускание имеет место во всем диапазоне частот. Незначительное (до –4 дБ) уменьшение СВЧ мощности происходит, по-видимому, из-за ее поглощения плазмой. Экспериментальные спектры пропускания для случая структур, сформированных только из трех ламп ГШ-5 при токе 100 мА или только из ламп ГШ-2 при токе 400 мА, представлены на рис. 3, б (квадраты и треугольники соответственно). Заметим, что плотность тока в этих лампах также составляет около 1,4 А/см 2 . Можно ожидать, что концентрации электронов в лампах разного типа при одинаковой плотности тока будут близкими по величине. Оценки по измеренным значениям приведенного электрического поля в положительных столбах ламп ($E/N \sim 0,6$ – $0,15$ В/см) с использованием программы BOLSIG+ [14] дают величину концентрации электронов около $2,8 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$. Расчетные спектры пропускания (сплошные кривые на рис. 3, б) волноводной секции получены для соответствующих геометрий при частоте столкновений электронов с нейтральными частицами, равной $2,8 \cdot 10^{10}$ с $^{-1}$, и концентрации электронов в плазменных столбах $1 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$. Как видно, экспериментальные и расчетные спектры находятся в хорошем соответствии. Хотя следует заметить, что значение концентрации электронов, использованное в расчетах, примерно в 3 раза ниже, чем полученное из оценок по приведенной напряженности поля. Но это различие небольшое, так как в расчетах не учитывалось влияние скин-слоя и радиальная неоднородность столба плазмы (особенно при большом диаметре). Видно, что увеличение диаметра плазменных столбов позволяет увеличить контрастность спек-

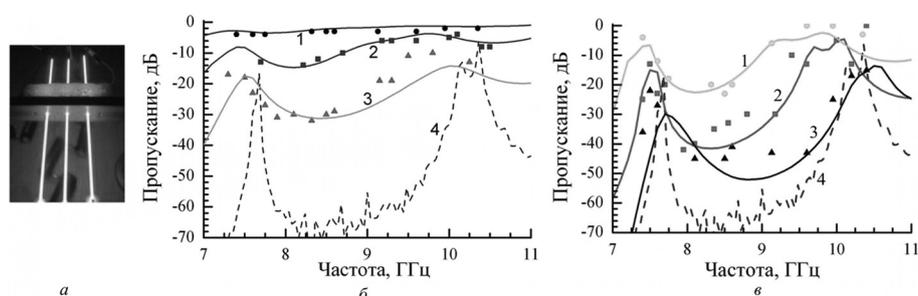


Рис. 3. а – Фотография 1D EBG структуры из ламп ГШ-5, расположенных с периодом 38 мм; б – спектры пропускания волноводной секции при питании ламп ГШ от источника постоянного напряжения и в – от источника импульсного напряжения. Точки – эксперимент, кривые – расчет; 1, 2, 3 – волновод с лампами ГШ-6, ГШ-5 и ГШ-2 соответственно; 4 – волновод с металлическими стержнями

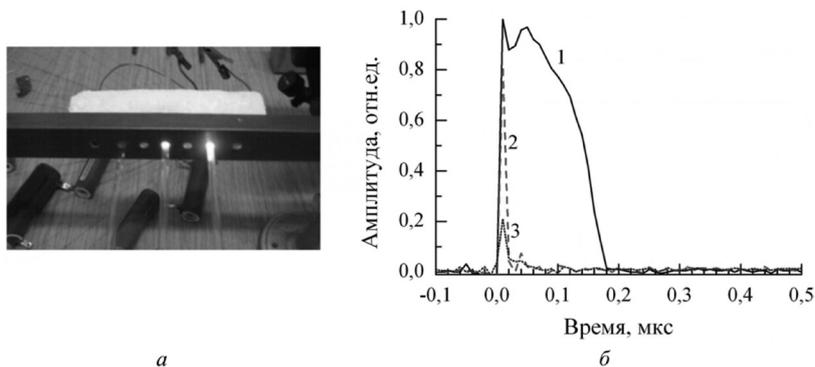


Рис. 4. *а* – Фотография ламп ГШ-5 с СВЧ разрядами в них; *б* – осциллограммы падающего (1) и прошедших мощных импульсов СВЧ: 2 – при СВЧ разрядах в лампах, 3 – при постоянном токе в лампах 200 мА

тра пропускания структуры незначительно, но при этом уровень пропускания в полосах пропускания изменяется от 0 до -15 дБ и -20 дБ для высокочастотной и низкочастотной полос соответственно. Такое значительное уменьшение уровня пропускания в полосе пропускания, по-видимому, связано с увеличением объема, в котором происходит поглощение СВЧ волны.

С целью увеличения контрастности спектров пропускания плазменных структур был использован импульсный режим питания ламп, позволяющий получить разрядный ток в лампах до 3 А при импульсе напряжения 2 кВ длительностью ~ 2 мкс. С помощью СВЧ диода регистрировались зависимости амплитуд проходящих сигналов на различных частотах от времени, которые показали, что полосовой спектр пропускания может существовать в течение 30–40 мкс. Это время определяется временем распада плазмы, которая образовалась в токовой фазе разряда. Использование импульсного режима питания ламп позволило значительно увеличить контрастность спектров пропускания 1D EBG структур сформированных из ламп ГШ. Так, разница между уровнем пропускания сигнала СВЧ в полосе пропускания и уровнем вне полос пропускания для структуры из ламп ГШ-6 составила 20 дБ, для структуры из ГШ-5 – 30 дБ, для структуры из ГШ-2 – более 30 дБ (рис. 3, в). Следует отметить значительное уменьшение проходящего сигнала СВЧ в высокочастотной полосе пропускания (до -17 дБ) для структуры из ламп ГШ-2. Спектры пропускания для 1D EBG структуры из плазменных столбов, рассчитанные при частоте столкновений $2,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и концентрации электронов $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, представлены на рис 3, в сплошными кривыми.

Одномерная плазменная EBG структура из ламп ГШ может быть применена для управления параметрами импульса СВЧ, например, для ослабления или изменения длительности импульса. При этом частота импульса СВЧ должна попадать в область запрещенной зоны плазменной EBG структуры. Рассмотрены два случая. Первый – мощность падающего излучения СВЧ настолько велика, что ее достаточно для осуществления СВЧ пробоя в лампах и структура формируется под действием этого излучения. И второй – мощности проходящего излучения недостаточно для СВЧ пробоя и существенного изменения плотности плазмы в уже существующих разрядах.

В первом случае в эксперименте использовался импульсный генератор СВЧ, который излучает импульсы СВЧ на частоте 9,15 ГГц мощностью около 50 кВт, длительностью 150 нс и с частотой повторения 2 кГц. При таких условиях в лампах, в которых предварительно разряд не создавался, возникают СВЧ разряды различной интенсивности по мере удаления от источника (рис. 4, а). На опыте было получено сокращение длительности СВЧ импульса от 150 нс (рис. 4, б, кривая 1) до 20 нс (кривая 2). Если же в лампах до прохождения импульса СВЧ горели разряды (лампы ГШ-5, разрядный ток 200 мА), то длительность импульса также сокращается, но амплитуда уменьшается в несколько раз (рис. 4, б, кривая 3). Уменьшение амплитуды проходящей части импульса СВЧ в этом случае объясняется существованием слабой EBG структуры уже при постоянном токе ламп.

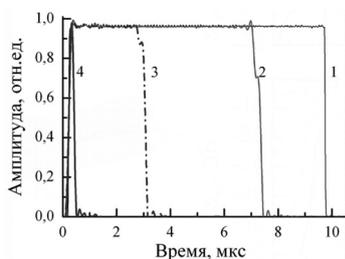


Рис. 5. Осциллограммы прошедших импульсов СВЧ при различных временах задержки: 1 – падающий импульс; 2 – 7 мкс; 3 – 3 мкс; 4 – 50 нс

Во втором случае использовался СВЧ генератор мощностью 5 мВт, что недостаточно для СВЧ пробоя газа в лампах. Поджиг плазменных столбов осуществляется от внешнего импульсного источника напряжения, параметры которого приведены выше. Варьировалось время задержки подачи импульсного напряжения на лампы относительно фронта падающего СВЧ импульса. Это время будет определять длительность СВЧ сигнала, прошедшего через волноводную секцию. На рис. 5 представлены огибающие прошедшего импульса СВЧ на частоте 8,5 ГГц при временах задержки 7 мкс (кривая 2), 3 мкс (3) и 50 нс (4). Длительность падающего импульса при этом составляет 10 мкс (кривая 1).

Заключение. Созданы одномерные электромагнитные полосовые структуры из плазменных неоднородностей в волноводе 3-сантиметрового диапазона длин волн. В результате проведенного численного моделирования спектров их пропускания определены оптимальные диапазоны электронной концентрации 10^{14} – 10^{15} см⁻³, частоты столкновений ($<10^{11}$ с⁻¹), диаметров плазменных столбов (3–4 мм) и их число 3, при которых уменьшение пропускания в полосах пропускания не превышает 5 дБ, а подавление вне полос пропускания более 40 дБ. Одномерная плазменная электромагнитная полосовая структура в волноводе 3-сантиметрового диапазона длин волн протестирована при большой мощности СВЧ излучения (около 50 кВт) и показано, что время переключения пропускания составляет 10–20 нс. При этом при падающей мощности, превышающей необходимую для СВЧ пробоя в лампах, в них зажигаются СВЧ разряды, формирующие ЕВГ структуру, и длительность проходящего импульса СВЧ сокращается с 150 нс до десятков наносекунд. Если же мощности падающего СВЧ излучения недостаточно для пробоя в лампах, то, варьируя задержку между передним фронтом импульса СВЧ и импульсом поджига ламп, можно управлять длительностью проходящего СВЧ импульса. В СВЧ технике плазменные электромагнитные полосовые структуры могут быть использованы в качестве фильтров, ключей, модуляторов и др., и могут найти применение в радиолокации и системах защиты от электромагнитного воздействия.

Литература

1. Банков С. Е. Электромагнитные кристаллы. М., 2010.
2. Moghadasi S. M., Attari A. R., Mirsalehi M. M. // Progress In Electromagnetics Research. 2008. Vol. 83. P. 323–333.
3. Xu H.-J., Zhang Y.-H., Fan Y. // Progress In Electromagnetics Research. 2007. Vol. 73. P. 239–247.
4. Schurig D. et al. // Science. 2006. Vol. 314, N 5801. P. 977–980.
5. Chen H. et al. // Physics Review B. 2007. Vol. 76, N 24. P. 201104-1–201104-4.
6. Гапоненко С. В. Оптические аналоги квантовых явлений. Минск, 2009.
7. Lo J., Sokoloff J., Callegari T., Boeuf J. P. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96, N 25. P. 251501-1–251501-3.
8. Safronau Ya. A., Simonchik L. V. // IEEE Trans. Plasma Phys. 2011. Vol. 39, N 11. P. 2098–2099.
9. Sakai O., Tachibana K. // Plasma Sources Sci. Techn. 2012. Vol. 21, N 1. P. 013001.
10. Andreev D. P., Gak I. I., Tsymler I. I. Mechanically tunable microwave devices and separation filters. Moscow, 1973. – 232 p.
11. Belov L. // Electronics, Science, Technology, Buisness. 2004. N 5. P. 62–67.
12. ОАО «ФНПЦ «НИИПИ «Кварц» имени А. П. Горшкова» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kvarz.com/general/modul.html>.
13. Ansoft HFSS [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Electromagnetics/High-Performance+Electronic+Design/ANSYS+HFSS>.
14. BOLSIG+ 2005, CPAT [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.laplace.univ-tlse.fr/Download/?lang=fr>.

L. V. SIMONCHIK, M. S. USACHONAK

m.usachonak@dragon.bas-net.by

ONE-DIMENSIONAL ELECTROMAGNETIC BAND GAP STRUCTURE FORMED BY PLASMA COLUMNS

Summary

The results of simulation and experimental study of the one-dimensional electromagnetic band gap structure formed solely by plasma columns in the waveguide of X frequency band (3 cm wavelength range) are presented. The simulations show that the plasma structure is formed at a value of the electron density more than 10^{14} cm⁻³ and of the plasma column diameter of 3–4 mm. Computations are in good agreement with experimental data. The possibility of variation of the microwave pulse duration from 10 microseconds to tens of nanoseconds is demonstrated. The plasma electromagnetic band gap structure was tested at high microwave power (~50 kW).

УДК 536.424

Член-корреспондент И. О. ТРОЯНЧУК¹, А. Н. ЧОБОТ¹, О. С. МАНТЫЦКАЯ¹,
Н. В. ТЕРЕШКО¹, Г. М. ЧОБОТ², Е. А. ЕФИМОВА³, С. Н. ПАСТУШОНОК⁴

МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ИОНАМИ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА В ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск

²Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск

³Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

⁴Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, Минск

Поступило 12.05.2014

Введение. Внимание исследователей к кобальтитам и марганитам редкоземельных элементов со структурой перовскита обусловлено наличием в них переходов, связанных с изменением спинового состояния ионов трехвалентного кобальта, а также корреляцией между магнитными и электротранспортными свойствами [1–3]. При низких температурах LaCoO_3 является диамагнитным диэлектриком [1]. С повышением температуры в этом соединении наблюдались переходы с изменением спинового состояния кобальта ($T \sim 100$ К) и переход диэлектрик–металл ($T \sim 550$ К). Соединение LaMnO_3 характеризуется антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов марганца, что обусловлено орбитальным упорядочением [3]. Хорошо известно, что при замещении ионов лантана на ионы стронция в системах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ происходит переход из диэлектрического состояния в ферромагнитное металлическое состояние [4]. Однако существует другой способ получения ферромагнитного состояния, не связанный с легированием щелочноземельным элементом. Ферромагнитное диэлектрическое состояние было обнаружено в твердых растворах между базисными соединениями LaCoO_3 и LaMnO_3 [5]. Наиболее ярко ферромагнетизм выражен в составе $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ [5]. В этом случае намагниченность может быть максимальной и точка Кюри достигает 240 К [5]. Считается, что в этом составе ионы кобальта преимущественно находятся в двухвалентном состоянии, а ионы марганца – в четырехвалентном [6]. Величина намагниченности коррелирует со структурным упорядочением ионов кобальта и марганца, достигая максимального значения в хорошо упорядоченных составах [7]. Составы $\text{LnCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) проявляют метамагнитное поведение [5]. Природа этого явления неизвестна. Манганиты и кобальтиты, легированные щелочноземельными металлами, также образуют между собой твердые растворы [8]. При незначительном замещении кобальта на марганец в $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ намагниченность и точка Кюри значительно уменьшаются. Переход в парамагнитное состояние теряет черты кооперативного явления [8]. Однако при значительном содержании ионов кобальта вблизи состава $x = 0,5$ происходит повышение температуры Кюри, причем переход в парамагнитное состояние становится ярко выраженным [8]. Причина подобного поведения неизвестна. Поэтому в настоящей работе проведено структурное и магнитное исследование $\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в зависимости от природы лантаноида (Ln) и отношения Ln/Sr. Полученные результаты свидетельствуют о том, что магнитные свойства контролируются сменой типа спинового и валентного состояний ионов кобальта.

Экспериментальная часть. Поликристаллические образцы состава $\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Ln – лантаноид) были получены с использованием стандартной керамической технологии. Оксиды Ln_2O_3 , Mn_2O_3 , CoO и карбонат SrCO_3 высокой чистоты, взятые в стехиометрическом соотношении, тщательно смешивались в шаровой планетарной мельнице RETSCH PM 100. Образцы

получены на воздухе при температуре, которая плавно увеличивалась с ростом содержания марганца или лантаноида в диапазоне от 1250 до 1440 °С. С целью поддержания теихиометрии по кислороду образцы охлаждались медленно со скоростью 30 °С/ч. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-3М, не выявил следов посторонних примесей. Порошковые нейтронографические исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) в центре нейтронных исследований (BENSC, Берлин). Данные нейтронографических исследований были проанализированы на основании метода Ритвельда с использованием пакета программ FullProf. Измерения намагниченности были выполнены на вибрационном магнитометре (Cryogenic Ltd) в магнитных полях до 14 Тл.

Результаты и их обсуждение. Все дифракционные пики на нейтронограммах составов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ могут быть проиндексированы в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$. Изменение температуры не ведет к изменению кристаллической симметрии. В таблице приведены результаты уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда при 300 и 2 К. Расчет с использованием пространственной группы $R\bar{3}c$ ведет к хорошим факторам надежности при уточнении координат ионов (таблица). Оцененное содержание кислорода для состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ соответствует стехиометрическому значению. Магнитный вклад при низкой температуре выделить не удалось вследствие его малости. Это означает, что большинство ионов кобальта и марганца находятся не в магнитоупорядоченном, а в парамагнитном состоянии.

Результаты уточнения кристаллической структуры образцов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$

| Параметр | $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ | | $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ | |
|---------------------------|--|-----------|--|-----------|
| | 2 | 300 | 2 | 300 |
| <i>T</i> , К | 2 | 300 | 2 | 300 |
| S.G. | <i>R-3c</i> | | <i>R-3c</i> | |
| <i>a, b</i> , Å | 5,441(1) | 5,442(8) | 5,427(7) | 5,433(9) |
| <i>c</i> , Å | 13,238(6) | 13,270(7) | 13,242(5) | 13,281(8) |
| <i>V</i> , Å ³ | 339,41(6) | 340,45(9) | 337,85(4) | 339,62(8) |
| | La/Sr | | | |
| <i>x</i> | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>y</i> | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>z</i> | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Biso, Å ² | 0,025(6) | 0,296(6) | 0,001(5) | 0,682(9) |
| | Co/Mn | | | |
| <i>x</i> | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>y</i> | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>z</i> | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Biso, Å ² | 0,111(3) | 0,841(4) | 0,058(1) | 0,181(3) |
| | O | | | |
| <i>x</i> | 0,469(1) | 0,548(1) | 0,475(1) | 0,481(3) |
| <i>y</i> | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>z</i> | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Biso, Å ² | 0,236(4) | 0,554(4) | 0,376(3) | 0,797(5) |
| Occupation | 0,49(7) | 0,49(3) | 0,48(8) | 0,48(1) |
| | R-factors | | | |
| R_p/R_{wp} , % | 3,05/3,71 | 3,05/3,67 | 3,69/4,46 | 3,37/3,79 |
| R_{Bragg} , % | 2,85 | 4,50 | 4,74 | 4,45 |
| χ^2 | 1,11 | 0,774 | 0,809 | 0,744 |
| | Co/Mn – O, Å | | Co/Mn – O – Co/Mn, deg. | |
| | 1,926(8) | 1,927(2) | 1,921(2) | 1,922(4) |
| | 169,99(1) | 171,09(2) | 171,90(5) | 173,97(4) |

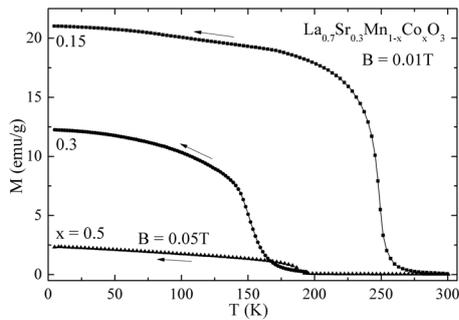


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности составов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Измерения намагниченности системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ показывают, что незамещенный манганит является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 380$ К и намагниченностью насыщения, соответствующей величине $3,6 \mu_B$ на ион марганца. Температурные и полевые зависимости намагниченности составов $x = 0,15$ и $x = 0,3$ показывают снижение точки Кюри и спонтанной намагниченности (рис. 1). В составе $x = 0,15$ спонтанная намагниченность уменьшается до $3,2 \mu_B$ на формульную единицу, а точка Кюри – до 250 К. Одновременно наблюдалось увеличение коэрцитивной силы при гелиевой температуре. Дальнейшее увеличение содержания кобальта до $x = 0,3$ ведет к уменьшению точки Кюри до 160 К, при этом переход размывается по температуре (рис. 1). Спонтанная намагниченность для этого состава равна $1,9 \mu_B$ на формульную единицу при $T = 5$ К. Магнитное состояние кардинально меняется в составе $x = 0,5$. Температура перехода в парамагнитное состояние заметно увеличивается, причем переход является достаточно резким, что несовместимо с состоянием типа кластерного спинового стекла (рис. 1). На рис. 2 представлены петли гистерезиса, измеренные для этого образца при 5, 100 и 200 К. Полевая зависимость намагниченности при 5 К указывает на наличие небольшой спонтанной намагниченности, причем переориентация магнитного момента происходит в очень больших полях, близких к 5 Тл (рис. 2). Это указывает на огромную магнитную анизотропию. С повышением температуры магнитная анизотропия значительно уменьшается. Увеличение содержания стронция в серии $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ приводит к увеличению критической температуры перехода в парамагнитное состояние и некоторому уменьшению спонтанной намагниченности (рис. 3). Однако переход в парамагнитное состояние остается резким. Результаты измерения полевых зависимостей намагниченности для этих составов также указывают на очень большую магнитную анизотропию. Магнитная анизотропия уменьшается при увеличении содержания стронция до значений выше, чем $y = 0,5$.

Рассмотрим изменение магнитных свойств в зависимости от типа лантаноида. На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности серии образцов $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. Как видно из графиков, с уменьшением ионного радиуса лантаноида критическая температура перехода в парамагнитное состояние уменьшается. Наибольшее значение спонтанной намагниченности соответствует составу $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

Для оценки знака и величины магнитных взаимодействий необходимо знать валентное состояние ионов кобальта в манганитах. Известно, что в составах $\text{LnCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ преимущественно стабилизируется валентное состояние ионов Co^{2+} и Mn^{4+} [6]. Это означает, что в манганитах, легированных щелочноземельными ионами, разновалентное состояние типа Co^{2+} и Mn^{4+} может быть стабильнее состояния типа пары Co^{3+} и Mn^{3+} . Действительно, при относительно небольшом замещении ионов марганца на ионы кобальта методом рентгеновской спектроскопии выявлено наличие ионов Co^{2+} в металлических манганитах [9]. Удельная намагниченность состава

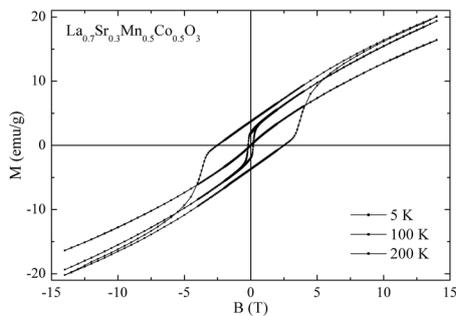


Рис. 2. Петли гистерезиса $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, измеренные при 5, 100 и 200 К

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ соответствует магнитной структуре, в которой магнитные моменты ионов кобальта равновероятно направлены по направлению магнитных моментов марганца и противоположно им. Это означает, что обменное взаимодействие между ионами кобальта и марганца может быть положительным и отрицательным в зависимости от локального валентного состояния ионов. Обменное взаимодействие между ионами Co^{2+} и Mn^{4+} является ферромагнитным и его величина сопоставима с обменными взаимодействиями между ионами разновалентного марганца [5–7]. Согласно правилам Гуденафа–Канамори, обменное взаимодействие между

ионами Co^{2+} и Mn^{3+} , а также между ионами двухвалентного кобальта должно быть антиферромагнитным. При таких знаках обменных взаимодействий изолированный ион кобальта не вносит существенного вклада в намагниченность, так как количество ионов Mn^{3+} приблизительно равно количеству ионов Mn^{4+} . При дальнейшем увеличении содержания ионов кобальта спонтанная намагниченность резко уменьшается. Это свидетельствует о том, что не все магнитные моменты ионов марганца направлены одинаково. Следовательно, доля отрицательных обменных взаимодействий увеличивается. Это происходит в случае, когда часть ионов кобальта находится в низкоспиновом диамагнитном трехвалентном состоянии ($S = 0$; t^6_{2g}). Таким образом, при возрастании содержания ионов кобальта происходит повышение их валентного состояния, приводящее к менее эффективному росту содержания ионов Mn^{4+} и усилению вклада отрицательных обменных взаимодействий.

Однако в составе $x = 0,5$ точка Кюри неожиданно увеличилась, несмотря на малую спонтанную намагниченность. Нейтронографические исследования показали, что состав $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ является стехиометрическим. Следовательно, ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии, а ионы марганца – в четырехвалентном. Обменные взаимодействия между ионами Mn^{4+} являются строго антиферромагнитными, поэтому спонтанная намагниченность обусловлена обменными взаимодействиями между ионами Co^{3+} и Mn^{4+} . Это означает, что часть ионов кобальта (Co^{3+}) находится не в диамагнитном низкоспиновом состоянии, а в промежуточном ($S = 1$; $e^1_g t^5_{2g}$) или высокоспиновом состоянии ($S = 2$; $e^2_g t^4_{2g}$). В пользу реализации высокоспинового состояния свидетельствуют следующие аргументы:

1. Электронные конфигурации высокоспиновых ионов Co^{3+} ($S = 2$; $e^2_g t^4_{2g}$) и Co^{2+} ($S = 3/2$; $e^2_g t^5_{2g}$) очень близки: оба иона содержат по два неспаренных e_g -электрона. Это означает, что обменное взаимодействие между высокоспиновым Co^{3+} и Mn^{4+} должно быть ферромагнитным.

2. Электронная конфигурация ионов Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии ($S = 1$; $e^1_g t^5_{2g}$) согласно правилам Гуденафа–Канамори допускает положительный знак обменного взаимодействия между Co^{3+} и Mn^{4+} . Однако стабилизация промежуточного спинового состояния иона кобальта требует значительной компоненты ковалентной связи и является коллективным процессом [2]. Кроме того, высокая точка Кюри может быть достигнута только в случае структурного упорядочения ионов Co^{3+} и Mn^{4+} , что несовместимо с коллективным характером стабилизации промежуточного спинового состояния ионов Co^{3+} . В случае структурного упорядочения ионов Co^{3+} и Mn^{4+} положительные обменные взаимодействия между этими ионами будут максимальны. Действительно, точки Кюри двух серий $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ и $\text{LnCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ очень близки (рис. 4, [5]). Это возможно только в случае одинаковых e_g -электронных конфигураций ионов Co^{2+} и Co^{3+} .

Ионы Co^{3+} в различном спиновом состоянии имеют различный ионный радиус и поэтому могут быть стабилизированы релаксацией внутренних напряжений в кристалле [1; 2]. Исходя из значений намагниченности серии $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (рис. 4), можно сделать вывод, что основное количество ионов Co^{3+} находится в диамагнитном низкоспиновом состоянии и только малая часть ионов кобальта находится в высокоспиновом состоянии. Это предположение хорошо согласуется с результатами нейтронографических исследований, в которых когерентного магнитного рассеяния нейтронов не выявлено.

Заключение. Результаты исследования магнитных свойств и структуры кобальт-замещенных манганитов указывают на то, что при возрастании содержания ионов кобальта его валент-

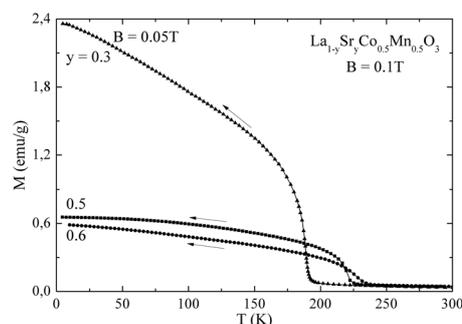


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности составов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$

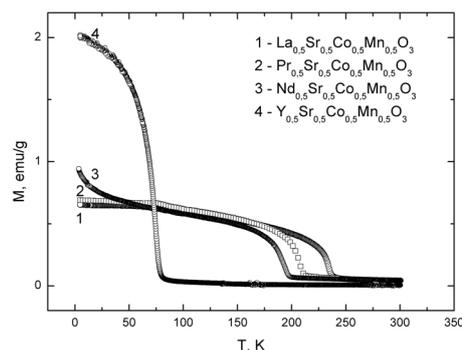


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности серии $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (Ln – лантаноид)

ность повышается с двух до трех. При этом трехвалентный кобальт в основном находится в низкоспиновом состоянии и только незначительная его часть – в высокоспиновом. Высокоспиновое состояние Co^{3+} может стабилизироваться путем релаксации внутренних механических напряжений. Обменные взаимодействия между ионами Co^{3+} (высокоспиновое состояние) и Mn^{4+} являются ферромагнитными и очень близки по величине к положительным обменным взаимодействиям между ионами Co^{2+} и Mn^{4+} в составах $\text{LnCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, что объясняется наличием у разновалентных ионов Co^{2+} и Co^{3+} одинакового количества неспаренных e_g -электронов. Вклад от этих электронов определяет знак и величину обменных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф13Д-003).

Литература

1. *Raccah P. M., Goodenough J. B.* // Phys. Rev. 1967. Vol. 155. P. 932–939.
2. *Senaris-Rodriguez M. A., Goodenough J. B.* // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 118. P. 323–340.
3. *Zhou J.-S., Goodenough J. B.* // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. R 15002.
4. *Tokura Y.* // Rep. Prog. Phys. 2006. Vol. 69. P. 797–857.
5. *Troyanchuk I. O., Khalyavin D. D., Lynn J. W.* et al. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 360–368.
6. *Burnus T., Hu Z., Hsieh H. H.* et al. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 125124.
7. *Barón-González J., Frontera C., Blasco J.* et al. // J. of Physics: Conference Series. 2011. Vol. 325. P. 012007.
8. *Троянчук И. О., Чобот А. Н., Терешко Н. В.* и др. // ЖЭТФ. 2011. Т. 139, вып. 5. С. 957–968.
9. *Toulemonde O., Studer F., Raveau B.* // Solid State Communications. 2001. Vol. 118, is. 2. P. 107–112.

*I. O. TROYANCHUK, A. N. CHOBOT, O. S. MANTYTSKAYA, N. V. TERESHKO, G. M. CHOBOT,
E. A. EFIMOVA, S. N. PASTUSHONOK*

troyan@physics.by

MAGNETIC INTERACTIONS BETWEEN Mn AND Co IONS IN OXIDES WITH PEROVSKITE STRUCTURE

Summary

$\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compositions have been studied using neutron diffraction and magnetization measurements. The valence of cobalt ions increases from two to three as the cobalt content is growing. Trivalent cobalt is dominant in the low spin state; however there is a small fraction of cobalt in the high spin state. Exchange interactions between Co^{3+} (high spin state) and Mn^{4+} ions are ferromagnetic and are similar in magnitude to positive exchange interactions between Co^{2+} and Mn^{4+} ions.

УДК 517.958:537.311.1;621.315.592

Н. А. ПОКЛОНСКИЙ, А. И. КОВАЛЕВ, С. А. ВЫРКО

ДРЕЙФ И ДИФфуЗИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ДВУХУРОВНЕВЫМ (ТРЕХЗАРЯДНЫМ) ТОЧЕЧНЫМ ДЕФЕКТАМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

(Представлено академиком Н. М. Олехновичем)

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 07.05.2014

Введение. Актуальность исследования прыжковой миграции электронов между двухуровневыми точечными дефектами одного сорта (вида) с тремя зарядовыми состояниями (-1 , 0 , $+1$) в запрещенной энергетической зоне (энергетической щели) кристаллического полупроводника связана с возможностью (отмеченной в [1; 2]) формирования на таких дефектах аналога p -перехода (так называемого ζ -перехода). В частности, на основе ζ -перехода предлагается создать выпрямитель прыжкового электрического тока. Поэтому представляет практический интерес определение условий, при которых ток, обусловленный прыжками электронов по дефектам, превагирует над током, обусловленным электронами c -зоны и/или дырками v -зоны полупроводника, для температур вплоть до комнатных и выше (см., напр., [3]).

Для создания большой концентрации дефектов с локальными уровнями энергии используется воздействие на полупроводник ионизирующего излучения (радиации) с последующим частичным термическим отжигом [4]. Введение в полупроводник точечных двухуровневых трехзарядных радиационных дефектов (или r -дефектов) приводит к стабилизации уровня Ферми в окрестности середины запрещенной зоны ряда кристаллических полупроводниковых материалов [5]. Энергетические уровни r -дефектов (далее просто дефектов) образуют в энергетической щели полупроводника две энергетические зоны ($\{1\}$ -зону и $\{2\}$ -зону, а каждый из дефектов может находиться в одном из трех зарядовых состояний [2; 6; 7]. Для определенности примем, что энергетические уровни дефектов в зарядовых состояниях (0) и $(+1)$ формируют $\{1\}$ -зону шириной W_1 , а дефекты в зарядовых состояниях (-1) и (0) формируют $\{2\}$ -зону шириной W_2 . В частном случае [2] классических $\{1\}$ - и $\{2\}$ -зон их ширины (разброс энергетических уровней дефектов) из-за кулоновского взаимодействия ближайших ионов много больше квантового уширения их уровней, обусловленного конечностью времени локализации на дефектах электронов.

Цель работы – получить аналитические выражения для длины экранирования внешнего стационарного электрического поля и длины прыжковой диффузии электронов в таких полупроводниках.

Система уравнений дрейфово-диффузионной модели. Описание прыжковой миграции электронов по точечным дефектам в кристаллическом полупроводнике в рамках дрейфово-диффузионной модели включает: 1) уравнение для плотности электрического тока, состоящего из дрейфовой компоненты (движение электронов под действием электрического поля) и диффузионной компоненты (движение электронов вследствие градиента концентрации зарядовых состояний неподвижных дефектов); 2) уравнение Пуассона, связывающее дивергенцию напряженности электрического поля с плотностью нескомпенсированного электрического заряда внутри полупроводника; 3) уравнение непрерывности для концентрации подвижных зарядовых состояний неподвижных атомных дефектов кристаллической решетки [1; 2; 6; 8–11].

Рассмотрим полупроводник, содержащий равномерно (однородно) распределенные неподвижные точечные двухуровневые дефекты одного сорта с тремя зарядовыми состояниями $Z = -1, 0, +1$ и суммарной концентрацией $N = N_0 + N_{-1} + N_{+1}$, где N_Z – концентрация дефектов в Z -м зарядовом

состоянии (далее в Z -состоянии на фоне электрически нейтральной кристаллической матрицы). В полупроводнике содержатся также полностью ионизированные водородоподобные доноры и акцепторы с концентрациями $N_d = K_d N$ и $N_a = K_a N$, где $0 < K_a < 1$, $0 < K_d < 1$. Условие электрической нейтральности кристаллического полупроводника имеет вид: $N_{-1} = N_{+1} + (K_d - K_a)N$. Все доноры находятся в зарядовом состоянии (+1), а все акцепторы – в зарядовом состоянии (-1), поэтому они в прыжковой миграции зарядов напрямую не участвуют. При прыжке одного электрона между двумя электрически нейтральными дефектами один дефект переходит в зарядовое состояние (-1), а другой – в зарядовое состояние (+1). Если прыжок одного электрона происходит между двумя дефектами, которые находятся в зарядовых состояниях (-1) и (+1), то происходит «рекомбинация» их зарядовых состояний, и эти два дефекта становятся электрически нейтральными. Прыжок одиночного электрона возможен с дефекта в зарядовом состоянии (-1) на дефект в зарядовом состоянии (0), а также с дефекта в зарядовом состоянии (0) на дефект в зарядовом состоянии (+1), т. е. возможны одноэлектронные переходы (-1) \rightarrow (0) и (0) \rightarrow (+1). Прыжки пар электронов (иначе биполяронов [12; 13]) между дефектами в зарядовых состояниях (-1) и (+1) соответствуют переходам (-1) \rightarrow (+1). Считается, что прыжки одиночного электрона с дефекта в зарядовом состоянии (0) на дефект в зарядовом состоянии (-1), а также с состояния (+1) на состояние (0) не реализуются. Принимается, что среднее время «оседлой» жизни электронов на дефектах много больше средней длительности их прыжка между неподвижными дефектами. Разности темпов прыжковых переходов одиночных электронов и биполяронов между неподвижными дефектами против и по направлению напряженности внешнего электрического поля, а также градиенты концентраций зарядовых состояний дефектов обуславливают суммарный прыжковый ток.

Пусть к находящемуся в термостате однородному кристаллическому полупроводнику с рассматриваемыми точечными дефектами приложено внешнее электрическое поле, направленное вдоль оси x . Запишем выражение для плотности прыжкового тока, когда при наложении на полупроводник внешнего электрического поля все физические величины зависят только от одной пространственной координаты x , т. е. когда изменение зарядового состояния системы дефектов происходит только в направлении одной оси координат (одномерное приближение). Считаем, что средние длины прыжков как одиночных электронов, так и пар электронов (биполяронов) много меньше характерных размеров неоднородностей распределения дефектов. В этом приближении плотность прыжкового тока $J_{Z,Z'}$ между дефектами в зарядовых состояниях Z и Z' включает дрейфовую и диффузионную составляющие [1; 2; 6]:

$$J_{Z,Z'}(x, t) = |Z - Z'| e N_{Z,Z'}(x, t) \left[M_{Z,Z'} E(x, t) + D_{Z,Z'} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{N_Z(x, t)}{N_{Z'}(x, t)} \right], \quad (1)$$

где x – координата; t – время; e – элементарный заряд ($-e < 0$ – заряд электрона); $E(x, t)$ – напряженность электрического поля внутри полупроводника; $Z, Z' = -1, 0, +1$ – зарядовые состояния дефектов; $N_Z(x, t) = N_Z + \delta N_Z(x, t)$ – зависящая от x и t неравновесная концентрация дефектов в Z -состоянии; N_Z – равновесное (в отсутствие тока) значение концентрации дефектов в Z -состоянии, $N_{Z,Z'}(x, t) = N_Z(x, t) N_{Z'}(x, t) / N$ – эффективная концентрация одиночных электронов, прыгающих из Z -состояний в Z' -состояния дефектов (для $Z < Z'$ при $|Z - Z'| = 1$) или биполяронов (для $Z < Z'$ при $|Z - Z'| = 2$); $M_{Z,Z'}$ и $D_{Z,Z'}$ – дрейфовая подвижность и коэффициент диффузии одиночных электронов и биполяронов, прыгающих из Z -состояний в Z' -состояния дефектов; считается, что $M_{Z,Z'}$ и $D_{Z,Z'}$ слабее по сравнению с $N_{Z,Z'}(x, t)$ зависят от x и t .

Отметим, что дрейфово-диффузионное приближение справедливо и для переменного прыжкового тока, если частота синусоидального электрического поля много меньше средней частоты прыжков электронов между дефектами. В частности, из (1) следует прыжковая электропроводность на постоянном токе

$$\sigma_{Z,Z'} = |Z - Z'| e N_{Z,Z'} M_{Z,Z'}, \quad (2)$$

где $N_{Z,Z'}$ – равновесная концентрация прыгающих одиночных электронов (для $Z < Z'$ при $|Z - Z'| = 1$) или биполяронов (для $Z < Z'$ при $|Z - Z'| = 2$).

Отношение коэффициента диффузии $D_{Z,Z'}$ к дрейфовой подвижности $M_{Z,Z'}$ прыгающих между дефектами электронов дается для $Z \neq Z'$ соотношением типа Нернста–Эйнштейна (см., напр., [6; 8; 10]):

$$\frac{D_{Z,Z'}}{M_{Z,Z'}} = \xi_{Z,Z'} \frac{k_B T}{|Z - Z'| e}, \quad (3)$$

где $\xi_{Z,Z'} \geq 1$ – безразмерный параметр (определяется отношением разброса энергетических уровней дефектов, т. е. отношением ширины $\{1\}$ - и $\{2\}$ -зон W_1 и W_2 к тепловой энергии $k_B T$ (здесь k_B – постоянная Больцмана; T – термодинамическая температура). Если $W_1 + W_2 \ll k_B T$, то $\xi_{Z,Z'} \rightarrow 1$.

Прыжковой миграции электронов в кристаллическом полупроводнике, содержащем дефекты в трех зарядовых состояниях $(-1, 0, +1)$, соответствуют переходы $(-1) \rightarrow (0)$ и $(0) \rightarrow (+1)$ при прыжках одиночных электронов и переходы $(-1) \rightarrow (+1)$ – при прыжках биполяронов между дефектами. Тогда из (1) получим выражения для трех составляющих полной плотности прыжкового тока $J_{\text{tot}}(x, t) = J_{-1,0}(x, t) + J_{0,+1}(x, t) + J_{-1,+1}(x, t)$ в виде

$$\begin{aligned} J_{-1,0}(x, t) &= e N_{-1,0}(x, t) \left[M_{-1,0} E(x, t) + D_{-1,0} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{N_{-1}(x, t)}{N_0(x, t)} \right], \\ J_{0,+1}(x, t) &= e N_{0,+1}(x, t) \left[M_{0,+1} E(x, t) + D_{0,+1} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{N_0(x, t)}{N_{+1}(x, t)} \right], \\ J_{-1,+1}(x, t) &= 2e N_{-1,+1}(x, t) \left[M_{-1,+1} E(x, t) + D_{-1,+1} \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{N_{-1}(x, t)}{N_{+1}(x, t)} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где $N_{-1,0} = N_{-1} N_0 / N$ – концентрация одиночных электронов, прыгающих между дефектами в зарядовых состояниях (-1) и (0) ; $N_{0,+1} = N_0 N_{+1} / N$ – концентрация одиночных электронов, прыгающих между дефектами в зарядовых состояниях (0) и $(+1)$; $N_{-1,+1} = N_{-1} N_{+1} / N$ – концентрация биполяронов (с зарядом $-2e$), прыгающих между дефектами в зарядовых состояниях (-1) и $(+1)$.

Если дрейфовые и диффузионные компоненты плотностей стационарных прыжковых токов скомпенсированы ($J_{-1,0}(x) = J_{0,+1}(x) = J_{-1,+1}(x) = 0$), но стационарная напряженность электрического поля $E(x) \neq 0$, то из (4) с учетом (3) следует соотношение

$$\xi_{-1,+1} = 2 \frac{\xi_{-1,0} \xi_{0,+1}}{\xi_{-1,0} + \xi_{0,+1}}.$$

Напряженность электрического поля $E(x, t)$ внутри полупроводника удовлетворяет уравнению Пуассона (см., напр., [2; 6; 14])

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \frac{\rho[\varphi(x, t)]}{\varepsilon} = \frac{e}{\varepsilon} [\delta N_{+1}(x, t) - \delta N_{-1}(x, t)], \quad (5)$$

где $\rho[\varphi(x, t)]$ – объемная плотность заряда; $\varphi(x, t)$ – потенциал электрического поля (зависящий от координаты x и от времени t); $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ – статическая диэлектрическая проницаемость; ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость; ε_0 – электрическая постоянная. Неравновесная концентрация дефектов $N_Z(x, t)$ в Z -состоянии может быть представлена как $N_Z(x, t) = N_Z + \delta N_Z(x, t)$, где N_Z – термодинамически равновесное значение концентрации; $\delta N_Z(x, t)$ – отклонение от N_Z при $E(x, t) \neq 0$. Заметим, что внешнее электрическое поле определяет решение уравнения (5) через граничные и начальные условия.

Уравнения непрерывности для мигрирующих по кристаллу вдоль оси x трех зарядовых состояний $(-1, 0, +1)$ неподвижных точечных дефектов можно представить в виде [2; 6]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{-1}(x, t)}{\partial t} &= -\alpha N_{-1}(x, t) N_{+1}(x, t) + \beta N_0^2(x, t) + \frac{1}{e} \frac{\partial J_{-1,0}(x, t)}{\partial x}, \\ \frac{\partial N_0(x, t)}{\partial t} &= 2[\alpha N_{-1}(x, t) N_{+1}(x, t) - \beta N_0^2(x, t)] + \frac{1}{e} \frac{\partial}{\partial x} [J_{0,+1}(x, t) - J_{-1,0}(x, t)], \\ \frac{\partial N_{+1}(x, t)}{\partial t} &= -\alpha N_{-1}(x, t) N_{+1}(x, t) + \beta N_0^2(x, t) - \frac{1}{e} \frac{\partial J_{0,+1}(x, t)}{\partial x}, \end{aligned} \quad (6)$$

где α – коэффициент «прыжкового захвата» одного электрона с дефекта в зарядовом состоянии (-1) на дефект в зарядовом состоянии $(+1)$, заканчивающегося появлением двух электрически нейтральных дефектов $[(-1) + (+1) \rightarrow 2(0)]$; β – коэффициент тепловой ионизации двух электрически нейтральных дефектов $[2(0) \rightarrow (+1) + (-1)]$. При записи (6) учтено, что $\partial N / \partial t = \partial N_{-1} / \partial t + \partial N_0 / \partial t + \partial N_{+1} / \partial t = 0$. Принято также, что $\partial J_{-1,+1}(x, t) / \partial x = 0$, так как прыжки биполяронов не вызывают изменения во времени концентрации дефектов ни в зарядовых состояниях (-1) , ни в зарядовых состояниях $(+1)$.

Стационарное состояние системы прыгающих по дефектам электронов. В стационарном случае во всех уравнениях исчезает зависимость от времени и производные по пространственной координате становятся полными (подразумевается зависимость только от координаты x). Учитывая, что суммарная концентрация дефектов одного сорта в трех зарядовых состояниях $(N_{-1} + N_0 + N_{+1} = N)$ не зависит от координаты, получаем

$$\frac{dN_{-1}}{dx} + \frac{dN_0}{dx} + \frac{dN_{+1}}{dx} = 0. \quad (7)$$

В стационарном состоянии уравнения непрерывности (6) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{dJ_{-1,0}(x)}{dx} &= e[\alpha N_{-1}(x)N_{+1}(x) - \beta N_0^2(x)], \\ \frac{d}{dx}[J_{0,+1}(x) - J_{-1,0}(x)] &= 2e[-\alpha N_{-1}(x)N_{+1}(x) + \beta N_0^2(x)], \\ \frac{dJ_{0,+1}(x)}{dx} &= e[-\alpha N_{-1}(x)N_{+1}(x) + \beta N_0^2(x)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Из (8) видно, что $dJ_{-1,0} / dx + dJ_{0,+1} / dx = 0$. Известно (см., напр., [14]), что в стационарном случае дивергенция плотности полного прыжкового тока $J_{\text{tot}}(x) = J_{-1,0}(x) + J_{0,+1}(x) + J_{-1,+1}(x)$ равна нулю ($dJ_{\text{tot}} / dx = 0$). Как следствие, дивергенция плотности прыжкового тока $J_{-1,+1}$ биполяронов между дефектами в зарядовых состояниях (-1) и $(+1)$ в стационарном состоянии тоже равна нулю ($dJ_{-1,+1} / dx = 0$). Итак, плотность постоянного (стационарного) прыжкового тока в полупроводнике не зависит от координаты, т. е. $J_{\text{tot}} = \text{const}$, но $J_{-1,0} = J_{-1,0}(x)$, $J_{0,+1} = J_{0,+1}(x)$ и $J_{-1,+1} = \text{const}$.

При возмущении полупроводника внешним стационарным электрическим полем концентрация дефектов в Z -состоянии $N_Z(x) = N_Z + \delta N_Z(x)$, где $\delta N_Z(x)$ – отклонение концентрации $N_Z(x)$ от равновесного значения N_Z в результате действия поля на темп прыжков как одиночных электронов, так и на темп прыжков биполяронов между дефектами против и по направлению напряженности поля; $\delta N_{-1}(x) + \delta N_0(x) + \delta N_{+1}(x) = 0$. Далее, по аналогии с рассмотрением дрейфа и диффузии электронов c -зоны и дырок v -зоны (см., напр., [14]), зависимостью дрейфовой прыжковой подвижности $M_{Z,Z'}$ и коэффициента прыжковой диффузии $D_{Z,Z'}$ от координаты x по сравнению с зависимостью концентрации прыгающих по дефектам одиночных электронов (и биполяронов) $N_{Z,Z'}(x)$ от x пренебрегаем.

Итак, в диффузионно-дрейфовом приближении прыжковая миграция электронов по дефектам при наложении на полупроводник внешнего стационарного электрического поля описывается, с учетом выражений (4), (5), (7) и (8), системой обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dN_{-1}(x)}{dx} &= - \frac{eN_{-1}(x)[N_0(x)\xi_{0,+1} + N_{+1}(x)(\xi_{-1,0} + \xi_{0,+1})]}{Nk_B T \xi_{-1,0} \xi_{0,+1}} E(x) + \\ &\quad \frac{N_0(x) + N_{+1}(x)}{eN_0(x)D_{-1,0}} J_{-1,0}(x) + \frac{N_{-1}(x)}{eN_0(x)D_{0,+1}} J_{0,+1}(x), \\ \frac{dN_{+1}(x)}{dx} &= \frac{eN_{+1}(x)[N_0(x)\xi_{-1,0} + N_{-1}(x)(\xi_{-1,0} + \xi_{0,+1})]}{Nk_B T \xi_{-1,0} \xi_{0,+1}} E(x) - \\ &\quad \frac{N_0(x) + N_{-1}(x)}{eN_0(x)D_{0,+1}} J_{0,+1}(x) - \frac{N_{+1}(x)}{eN_0(x)D_{-1,0}} J_{-1,0}(x), \\ \frac{dE(x)}{dx} &= \frac{e}{\varepsilon} [\delta N_{+1}(x) - \delta N_{-1}(x)], \\ \frac{dJ_{-1,0}(x)}{dx} &= e[\alpha N_{-1}(x)N_{+1}(x) - \beta N_0^2(x)], \\ \frac{dJ_{0,+1}(x)}{dx} &= e[-\alpha N_{-1}(x)N_{+1}(x) + \beta N_0^2(x)]. \end{aligned} \quad (9)$$

При малом возмущении равновесного состояния ($\delta N_{-1} / N_{-1} \ll 1$, $\delta N_0 / N_0 \ll 1$, $\delta N_{+1} / N_{+1} \ll 1$, $E, J_{-1,0}, J_{0,+1}$) прыгающих между дефектами электронов, систему уравнений (9) можно линеаризовать (по общей схеме [15]) относительно пяти переменных ($\delta N_{-1}, \delta N_{+1}, E, J_{-1,0}, J_{0,+1}$):

$$\begin{aligned} \frac{d[\delta N_{-1}(x)]}{dx} &= -\frac{eN_{-1}[N_0\xi_{0,+1} + N_{+1}(\xi_{-1,0} + \xi_{0,+1})]}{Nk_B T \xi_{-1,0} \xi_{0,+1}} E(x) + \\ &\quad \frac{N_0 + N_{+1}}{eN_0 D_{-1,0}} J_{-1,0}(x) + \frac{N_{-1}}{eN_0 D_{0,+1}} J_{0,+1}(x), \\ \frac{d[\delta N_{+1}(x)]}{dx} &= \frac{eN_{+1}[N_0\xi_{-1,0} + N_{-1}(\xi_{-1,0} + \xi_{0,+1})]}{Nk_B T \xi_{-1,0} \xi_{0,+1}} E(x) - \\ &\quad \frac{N_0 + N_{-1}}{eN_0 D_{0,+1}} J_{0,+1}(x) - \frac{N_{+1}}{eN_0 D_{-1,0}} J_{-1,0}(x), \\ \frac{dE(x)}{dx} &= \frac{e}{\varepsilon} [\delta N_{+1}(x) - \delta N_{-1}(x)], \\ \frac{\partial J_{-1,0}(x)}{\partial x} &= e[\alpha N_{-1} + 2\beta N_0] \delta N_{+1}(x) + e[\alpha N_{+1} + 2\beta N_0] \delta N_{-1}(x), \\ \frac{\partial J_{0,+1}(x)}{\partial x} &= -e[\alpha N_{-1} + 2\beta N_0] \delta N_{+1}(x) - e[\alpha N_{+1} + 2\beta N_0] \delta N_{-1}(x). \end{aligned} \quad (10)$$

Линейная система уравнений (10) может быть записана в матричном виде

$$\frac{d}{dx} \begin{pmatrix} \delta N_{-1} \\ \delta N_{+1} \\ E \\ J_{-1,0} \\ J_{0,+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ 0 & 0 & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & 0 & 0 & 0 \\ a_{41} & a_{42} & 0 & 0 & 0 \\ a_{51} & a_{52} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta N_{-1} \\ \delta N_{+1} \\ E \\ J_{-1,0} \\ J_{0,+1} \end{pmatrix} \equiv M \begin{pmatrix} \delta N_{-1} \\ \delta N_{+1} \\ E \\ J_{-1,0} \\ J_{0,+1} \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где $a_{13} = -\frac{eN_{-1}[N_0\xi_{0,+1} + N_{+1}(\xi_{-1,0} + \xi_{0,+1})]}{Nk_B T \xi_{-1,0} \xi_{0,+1}}$; $a_{14} = \frac{N_0 + N_{+1}}{eN_0 D_{-1,0}}$; $a_{15} = \frac{N_{-1}}{eN_0 D_{0,+1}}$; $a_{23} = \frac{eN_{+1}[N_0\xi_{-1,0} + N_{-1}(\xi_{-1,0} + \xi_{0,+1})]}{Nk_B T \xi_{-1,0} \xi_{0,+1}}$; $a_{24} = -\frac{N_{+1}}{eN_0 D_{-1,0}}$; $a_{25} = -\frac{N_0 + N_{-1}}{eN_0 D_{0,+1}}$; $a_{31} = -a_{32} = -\frac{e}{\varepsilon}$; $a_{41} = -a_{51} = e(\alpha N_{+1} + 2\beta N_0)$; $a_{42} = -a_{52} = e(\alpha N_{-1} + 2\beta N_0)$.

Ограничимся рассмотрением типичной ситуации, когда все корни λ_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) характеристического уравнения $\det[M - \lambda \mathbf{1}] = 0$ (собственные значения матрицы M) однократны. Тогда общее решение линейной системы (11) имеет вид

$$\begin{pmatrix} \delta N_{-1} \\ \delta N_{+1} \\ E \\ J_{-1,0} \\ J_{0,+1} \end{pmatrix} = C_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ A_{14} \\ A_{15} \end{pmatrix} + C_2 \begin{pmatrix} A_{21} \\ A_{22} \\ A_{23} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \exp(\lambda_2 x) + C_3 \begin{pmatrix} A_{31} \\ A_{32} \\ A_{33} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \exp(\lambda_3 x) + \\ C_4 \begin{pmatrix} A_{41} \\ A_{42} \\ A_{43} \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \exp(\lambda_4 x) + C_5 \begin{pmatrix} A_{51} \\ A_{52} \\ A_{53} \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \exp(\lambda_5 x),$$

где C_i – константы, которые определяются из граничных условий; A_{ij} – координаты собственных векторов, которые выражаются через элементы a_{ij} матрицы M . [Здесь $A_{14} = \sigma_{-1,0}$ и $A_{15} = \sigma_{0,+1}$, где $\sigma_{-1,0}$ и $\sigma_{0,+1}$ определяются по (2). Нулевой корень характеристического уравнения $\det[M - \lambda \mathbf{1}] = 0$ обозначен $\lambda_1 = 0$.]

Узкие {1}- и {2}-зоны (полосы) уровней энергии дефектов. В случае, когда ширины {1}- и {2}-зон уровней дефектов W_1 и W_2 меньше тепловой энергии $k_B T$, безразмерные параметры $\xi_{-1,0} = \xi_{0,+1} = \xi_{-1,+1} = 1$ и корни λ_i характеристического уравнения совпадают с решением [6]

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_i = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [\Lambda_s^{-2} + \Lambda_d^{-2} \pm (\Lambda_s^{-2} - \Lambda_d^{-2})]^{1/2}, \quad i = 2, \dots, 5, \quad (12)$$

где $\Lambda_s^{-2} = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} (N_{-1,0} + N_{0,+1} + 4N_{-1,+1})$, $\Lambda_d^{-2} = \frac{\alpha N (N_{-1} + N_{+1})}{N_0} \frac{D_{-1,0} N_{-1,0} + D_{0,+1} N_{0,+1}}{D_{-1,0} D_{0,+1} (N_{-1,0} + N_{0,+1})}$.

Из выражения (12) вычисляем: $\lambda_2 = -1 / \Lambda_s$, $\lambda_3 = 1 / \Lambda_s$, $\lambda_4 = -1 / \Lambda_d$, $\lambda_5 = 1 / \Lambda_d$. Следуя [6], можно выделить корень λ_2 , определяющий длину экранирования внешнего стационарного электрического поля в полупроводнике Λ_s , и корень λ_4 , определяющий длину диффузии Λ_d электронов в {1}- и {2}-зонах дефектов. Отметим, что оба корня λ_2 и λ_4 – отрицательные собственные значения. Видно, что концентрация прыгающих между дефектами в зарядовых состояниях (-1) и (+1) биполяронов (пар электронов) $N_{-1,+1} = N_{-1}N_{+1} / N$ входит в длину экранирования Λ_s , но не входит в длину диффузии Λ_d , так как $dJ_{-1,+1} / dx = 0$. Отметим еще, что, согласно (6), в состоянии термодинамического равновесия $\alpha N_{-1}N_{+1} = \beta N_0^2$, поэтому коэффициент β , характеризующий скорость тепловой ионизации электрически нейтральных дефектов, не входит в (12). Заметим наконец, следуя терминологии [16], что если длина экранирования Λ_s больше длины диффузии Λ_d , то полупроводник называется релаксационным, если же Λ_s меньше Λ_d , то – рекомбинационным.

Широкие {1}- и {2}-зоны (полосы) уровней энергии дефектов. В случае, когда ширины {1}- и {2}-зон уровней дефектов W_1 и W_2 больше тепловой энергии $k_B T$, безразмерные параметры $\xi_{Z,Z'} > 1$ не равны между собой ($\xi_{-1,0} \neq \xi_{0,+1} \neq \xi_{-1,+1}$).

Решения характеристического уравнения $\det[M - \lambda \mathbf{1}] = 0$, т. е. собственные значения λ_i имеют вид

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_i = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [\Lambda_s^{-2} + \Lambda_d^{-2} \pm \{(\Lambda_s^{-2} + \Lambda_d^{-2})^2 - 4\Lambda_s^{-2}\Lambda_d^{-2}Y_s Y_d\}^{1/2}]^{1/2}, \quad i = 2, \dots, 5, \quad (13)$$

где $\Lambda_s = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{e^2(\tilde{N}_{-1,0} + \tilde{N}_{0,+1} + 4\tilde{N}_{-1,+1})}}$ – условная длина экранирования; $\tilde{N}_{-1,0} = \frac{N_{-1,0}}{\xi_{-1,0}}$; $\tilde{N}_{0,+1} = \frac{N_{0,+1}}{\xi_{0,+1}}$; $\tilde{N}_{-1,+1} = \frac{N_{-1,+1}}{\xi_{-1,+1}}$; $\Lambda_d = \sqrt{D_d \tau_d}$ – условная длина диффузии; $D_d = \frac{D_{-1,0}D_{0,+1}(N_{-1,0} + N_{0,+1})}{D_{-1,0}N_{-1,0} + D_{0,+1}N_{0,+1}}$ – коэф-

фициент прыжковой диффузии электронов в {1}- и {2}-зонах дефектов; $\tau_d = \frac{N_0}{\alpha N(N_{-1} + N_{+1})}$ – время жизни двух дефектов в зарядовых состояниях (-1) и (+1) относительно прыжкового перехода между ними одного электрона по схеме (-1) + (+1) \rightarrow 2(0); $Y_s = \frac{N_{-1,0} + N_{0,+1} + N_{-1,+1}}{\tilde{N}_{-1,0} + \tilde{N}_{0,+1} + \tilde{N}_{-1,+1}}$; $Y_d = \frac{N_{-1}\tilde{D}_{-1,0} + N_{+1}\tilde{D}_{0,+1}}{N_{-1}D_{-1,0} + N_{+1}D_{0,+1}}$; $\tilde{D}_{-1,0} = \frac{D_{-1,0}}{\xi_{-1,0}}$; $\tilde{D}_{0,+1} = \frac{D_{0,+1}}{\xi_{0,+1}}$; $Y_s \geq 1$; $0 < Y_d \leq 1$; $Y_s Y_d > 0$; $\xi_{-1,0} \geq 1$; $\xi_{0,+1} \geq 1$; $\xi_{-1,+1} \geq 1$.

Здесь заметим, что для узких зон (при $\xi_{Z,Z'} = 1$ для $Z, Z' = -1, 0, +1$) (13) переходит в (12), а в формулах для корней λ_i ($i = 2, \dots, 5$) длины экранирования Λ_s и диффузии Λ_d разделяются. Для широких {1}- и {2}-зон дефектов ($W_1 + W_2 > k_B T$ и $\xi_{Z,Z'} > 1$; $\xi_{-1,0} \neq \xi_{0,+1} \neq \xi_{-1,+1}$) в формулах для корней λ_i ($i = 2, \dots, 5$) невозможно аналитически разделить длины экранирования Λ_s и диффузии Λ_d .

Обсуждение результатов. В дрейфово-диффузионном приближении составлена система линейных дифференциальных уравнений для описания прыжковой миграции как одиночных электронов, так и пар электронов по двухуровневым (трехзарядным) точечным дефектам одного сорта (вида) в кристаллическом полупроводнике. При решении этой системы рассмотрены частные случаи узких и широких зон (полос) уровней дефектов в запрещенной зоне (энергетической щели) полупроводника. Если энергетические ширины зон дефектов меньше тепловой энергии, то можно аналитически выделить выражения для длины экранирования внешнего стационарного электрического поля и длины диффузии электронов по дефектам, и они совпадают с полученными ранее [2; 6]. Если энергетические ширины зон дефектов больше тепловой энергии, то аналитически выделить длину экранирования внешнего стационарного электрического поля и длину диффузии электронов по дефектам невозможно.

Работа выполнена в рамках программы Республики Беларусь «Кристаллические и молекулярные структуры».

Литература

1. Поклонский Н. А. // Междунар. зимняя школа по физике полупроводников 2011: Науч. прогр. и тез. докл., С.-Петербург – Зеленогорск, 25–28 февр. 2011 г. СПб., 2011. С. 43–48.

2. Поклонский Н. А., Вырко С. А., Забродский А. Г. // ФТП. 2008. Т. 42, № 12. С. 1420–1425.
3. Pollak M. // Phys. Status Solidi B. 2002. Vol. 230, N 1. P. 295–304.
4. Radiation effects in semiconductors / ed. by K. Iniewski. Boca Raton, 2011. – 420 p.
5. Брудный В. Н., Колин Н. Г., Смирнов Л. С. // ФТП. 2007. Т. 41, № 9. С. 1031–1040.
6. Поклонский Н. А., Лопатин С. Ю. // ФТТ. 1998. Т. 40, № 10. С. 1805–1809.
7. Poklonskii N. A., Stelmakh V. F., Tkachev V. D., Voitkov S. V. // Phys. Status Solidi B. 1978. Vol. 88, N 2. P. K165–K168.
8. Poklonski N. A., Vyrko S. A., Zabrodskii A. G. // Semicond. Sci. Technol. 2010. Vol. 25, N 8. P. 085006 (6 pp.).
9. Poklonski N. A., Vyrko S. A., Zabrodskii A. G. // Solid State Commun. 2009. Vol. 149, N 31–32. P. 1248–1253.
10. Poklonski N. A., Stelmakh V. F. // Phys. Status Solidi B. 1983. Vol. 117, N 1. P. 93–99.
11. Поклонский Н. А., Стельмах В. Ф., Ткачев В. Д. // Докл. АН БССР. 1976. Т. 20, № 9. С. 783–785.
12. Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1990. Т. 24, № 11. С. 1934–1942.
13. Каширина Н. И., Лахно В. Д. // УФН. 2010. Т. 180, № 5. С. 449–473.
14. Бонч-Бруевич В. Л., Калашиников С. Г. Физика полупроводников. М., 1990. – 688 с.
15. Арнольд В. И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. Ижевск, 2000. – 368 с.
16. Manifacier J.-C., Henisch H. K. // J. Phys. Chem. Solids. 1980. Vol. 41, N 11. P. 1285–1288.

N. A. POKLONSKI, A. I. KOVALEV, S. A. VYRKO

poklonski@bsu.by

**DRIFT AND DIFFUSION OF ELECTRONS VIA TWO-LEVEL (TRIPLE-CHARGED)
POINT DEFECTS IN CRYSTALLINE SEMICONDUCTORS**

Summary

In the drift-diffusion approximation, we considered the migration of both single electrons and pairs of electrons (bipolarons) due to their hops via immobile point defects of one kind in three charge states (-1 , 0 , $+1$) when an external electric field is applied to a semiconductor. We found the analytical expressions for the screening length of the stationary electric field and for the diffusion length of electrons hopping via such defects of the crystalline lattice.

УДК 539.12

О. В. ВЕКО¹, В. М. РЕДЬКОВ²

**О КОВАРИАНТИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ОБРАЩЕНИЯ В НОЛЬ ТОКА J^z
ДЛЯ ДИРАКОВСКОГО ПОЛЯ НА ГРАНИЦАХ ОБЛАСТИ
МЕЖДУ ДВУМЯ ПЛОСКОСТЯМИ**

(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)

¹Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина

²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступило 21.04.2014

В связи с эффектом Казимира [1] для спинорного поля в области, ограниченной двумя плоскостями, специальный интерес представляют решения уравнения Дирака, отвечающие исчезающему току J^z на границах области. Этого удается достигать при рассмотрении 4-мерного пространства состояний $\{\Psi_4\}$ с базисом из четырех решений с двумя противоположными по знаку проекциями импульса на направление магнитного поля $+k_3$ и $-k_3$, с двумя возможными состояниями спиральности каждая. В работе [2] на основе анализа выражения тока дираковского поля в спинорном базисе условие обращения тока J^z в ноль на одной границе было сформулировано в виде двух ограничений, содержащих два фазовых множителя:

$$\Psi_3 = e^{i\rho}\Psi_1, \quad \Psi_4 = e^{i\sigma}\Psi_2, \quad (1)$$

и на этой основе требование обращения в ноль J^z на границах такой области сведено к однородной системе четырех линейных уравнений относительно комплексных коэффициентов линейной суперпозиции базисных волновых функций, коэффициенты системы зависят от квантовых чисел состояния с фиксированной энергией и четырех не фиксированных фазовых множителей. Условие разрешимости однородной системы – равенство нулю ее определителя имеет вид алгебраического уравнения 4-й степени относительно переменной $x = e^{2ik_3a}$, где a – половина расстояния между плоскостями. Каждый найденный при сформулированных условиях корень уравнения 4-й степени, лежащий на окружности единичного радиуса, дает некоторое правило квантования для третьей проекции импульса k_3 . Однако и соотношения (1) и выведенная из них система уравнений не ковариантны: их форма пригодна только в спинорном базисе матриц Дирака.

Цель работы – обобщить процедуру анализа этой задачи на произвольный базис матриц Дирака.

Представим соотношения (1) в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e^{-i\rho} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\sigma} \\ e^{i\rho} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\sigma} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}, \quad \Psi = G \Psi; \quad (2)$$

отмечаем равенство $G^2 = I$. Матрицу G можно разложить по базису матриц Дирака в спинорном базисе – это разложение будет автоматически ковариантным, т. е. справедливым в любом другом базисе. С учетом вида матриц Дирака в спинорном базисе

$$\gamma^a = \begin{pmatrix} 0 & \bar{\sigma}^a \\ \sigma^a & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma^5 = \begin{pmatrix} -I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}, \quad \gamma^5 \gamma^a = \begin{pmatrix} 0 & \bar{\sigma}^a \\ -\sigma^a & 0 \end{pmatrix}$$

разложение матрицы G из (2) следует искать в виде

$$G = (n_0\gamma^0 + n_3\gamma^3) + \gamma^5(m_0\gamma^0 + m_3\gamma^3);$$

в более детальной записи оно выглядит так:

$$G = \begin{vmatrix} 0 & (n_0 - m_0) - (n_3 - m_3)\sigma^3 \\ (n_0 + m_0) + (n_3 + m_3)\sigma^3 & 0 \end{vmatrix}. \quad (3)$$

С учетом явного вида G из (2) получаем систему линейных уравнений

$$\begin{aligned} (n_0 - m_0) - (n_3 - m_3) &= e^{-i\rho}, & (n_0 - m_0) + (n_3 - m_3) &= e^{-i\sigma}, \\ (n_0 + m_0) + (n_3 + m_3) &= e^{+i\rho}, & (n_0 + m_0) - (n_3 + m_3) &= e^{+i\sigma}. \end{aligned}$$

Ее решение следующее

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{2}(\cos \rho + \cos \sigma), & n_3 &= \frac{1}{2}(i \sin \rho - i \sin \sigma), \\ m_0 &= \frac{1}{2}(i \sin \rho + i \sin \sigma), & m_3 &= \frac{1}{2}(\cos \rho - \cos \sigma). \end{aligned}$$

Соответственно, матрица G представляется так:

$$G = \frac{1}{2}(\cos \rho + \cos \sigma)\gamma^0 + \frac{1}{2}(i \sin \rho - i \sin \sigma)\gamma^3 + \gamma^5 \left[\frac{1}{2}(i \sin \rho + i \sin \sigma)\gamma^0 + \frac{1}{2}(\cos \rho - \cos \sigma)\gamma^3 \right].$$

Можно преобразовать это выражение в следующее

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{4}(e^{i\rho} + e^{-i\rho} + e^{i\sigma} + e^{-i\sigma})\gamma^0 + \frac{1}{4}(e^{i\rho} - e^{-i\rho} - e^{i\sigma} + e^{-i\sigma})\gamma^3 + \\ & \frac{1}{4}\gamma^5 \left[(e^{i\rho} - e^{-i\rho} + e^{i\sigma} - e^{-i\sigma})\gamma^0 + \frac{1}{4}(e^{i\rho} + e^{-i\rho} - e^{i\sigma} - e^{-i\sigma})\gamma^3 \right]. \end{aligned}$$

Это равенство можно представить иначе

$$\begin{aligned} G &= e^{+i\rho} \frac{1 + \gamma^5}{2} \frac{\gamma^0 + \gamma^3}{2} + e^{-i\rho} \frac{1 - \gamma^5}{2} \frac{\gamma^0 - \gamma^3}{2} + \\ & e^{+i\sigma} \frac{1 + \gamma^5}{2} \frac{\gamma^0 - \gamma^3}{2} + e^{-i\sigma} \frac{1 - \gamma^5}{2} \frac{\gamma^0 + \gamma^3}{2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Условие обращения тока в ноль (в любом базисе матриц Дирака) выглядит так:

$$J^z = 0 \iff G(\rho, \sigma)\Psi = \Psi.$$

Формула (4) упрощается при $e^{i\sigma} = e^{i\rho}$:

$$G = e^{+i\rho} \frac{1 + \gamma^5}{2} \gamma^0 + e^{-i\rho} \frac{1 - \gamma^5}{2} \gamma^0 \quad (\text{отмечаем, что } G^2 = I);$$

в частности,

$$\rho = 0, \quad G = \frac{1 + \gamma^5}{2} \gamma^0 + \frac{1 - \gamma^5}{2} \gamma^0 = \gamma^0; \quad \rho = \pi/2, \quad G = i \frac{1 + \gamma^5}{2} \gamma^0 - i \frac{1 - \gamma^5}{2} \gamma^0 = -i\gamma^5\gamma^0.$$

Формула (4) упрощается также и при $e^{i\sigma} = e^{-i\rho}$:

$$G = e^{+i\rho} \frac{\gamma^0 + \gamma^3}{2} + e^{-i\rho} \frac{\gamma^0 - \gamma^3}{2} \quad (\text{отмечаем, что } G^2 = I);$$

в частности,

$$\rho = 0, \quad G = \frac{\gamma^0 + \gamma^3}{2} + \frac{\gamma^0 - \gamma^3}{2}; \quad \rho = \pi/2, \quad G = i \frac{\gamma^0 + \gamma^3}{2} - i \frac{\gamma^0 - \gamma^3}{2} = i\gamma^3.$$

Обратимся теперь к формулировке условий обращения в ноль тока на границах между двумя плоскостями:

$$\begin{cases} \Psi(z = -a) - G(\rho, \sigma)\Psi(z = -a) = 0, \\ \Psi(z = +a) - G(\mu, \nu)\Psi(z = +a) = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Эти уравнения преобразуются при замене базиса матриц Дирака $\Psi' = S\Psi$, $\gamma'^a = S\gamma^a S^{-1}$ так:

$$\begin{cases} \Psi'(z = -a) - G'(\rho, \sigma)\Psi'(z = -a) = 0, \\ \Psi'(z = +a) - G'(\mu, \nu)\Psi'(z = +a) = 0, \end{cases}$$

где $G'(\rho, \sigma) = SG'(\rho, \sigma)S^{-1}$, $G'(\mu, \nu) = SG'(\mu, \nu)S^{-1}$. Структура уравнений (5) очевидным образом инвариантна относительно замены базиса матриц Дирака. Вычисления можно проводить в любом из них, но при этом невозможно получить новых результатов по сравнению с найденными в спинорном базисе. Просто хотя бы потому, что любой результат можно пересчитать к спинорному базису и он должен совпадать с одним из уже известных в спинорном базисе.

В качестве примера рассмотрим применение этого ковариантизованного подхода в стандартном базисе матриц Дирака:

$$\gamma^0 = \begin{vmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{vmatrix}, \quad \gamma^i = \begin{vmatrix} 0 & \sigma^i \\ -\sigma^i & 0 \end{vmatrix}, \quad \gamma^5 = -i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 = \begin{vmatrix} 0 & -I \\ -I & 0 \end{vmatrix}.$$

В этом базисе для матриц $G(\rho, \sigma)$ и $G(\mu, \nu)$ находим явные выражения

$$G(\rho, \sigma) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} e^{-i\rho} + e^{i\rho} & 0 & -e^{-i\rho} + e^{i\rho} & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma} + e^{i\sigma} & 0 & -e^{-i\sigma} + e^{i\sigma} \\ e^{-i\rho} - e^{i\rho} & 0 & -e^{-i\rho} - e^{i\rho} & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma} - e^{i\sigma} & 0 & -e^{-i\sigma} - e^{i\sigma} \end{vmatrix},$$

$$G(\mu, \nu) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} e^{-i\mu} + e^{i\mu} & 0 & -e^{-i\mu} + e^{i\mu} & 0 \\ 0 & e^{-i\nu} + e^{i\nu} & 0 & -e^{-i\nu} + e^{i\nu} \\ e^{-i\mu} - e^{i\mu} & 0 & -e^{-i\mu} - e^{i\mu} & 0 \\ 0 & e^{-i\nu} - e^{i\nu} & 0 & -e^{-i\nu} - e^{i\nu} \end{vmatrix}.$$

Плоские волны (используем обозначения из [2]) с фиксированной поляризацией, построенные в спинорном базисе (для краткости множитель $e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y}$ опускаем)

$$\Psi_1 = \Psi_{\alpha, k} = e^{ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k + p} \\ \alpha \\ \alpha \frac{k_1 + ik_2}{k + p} \end{vmatrix}, \quad \Psi_2 = \Psi_{(\beta), k} = e^{ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k - p} \\ \beta \\ \beta \frac{k_1 + ik_2}{k - p} \end{vmatrix},$$

$$\Psi_3 = \Psi_{\alpha, -k} = e^{-ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k - p} \\ \alpha \\ -\alpha \frac{k_1 + ik_2}{k - p} \end{vmatrix}, \quad \Psi_4 = \Psi_{(\beta), -k} = e^{-ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k + p} \\ \beta \\ -\beta \frac{k_1 + ik_2}{k + p} \end{vmatrix},$$

где $R = +\sqrt{\epsilon^2 - m^2}$; $\alpha = \frac{\epsilon + p}{m}$; $\beta = \frac{\epsilon - p}{m}$,

пересчитываем к стандартному базису с использованием преобразования

$$\Psi_j^{st} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{vmatrix} \Psi_j, \quad j=1, 2, 3, 4.$$

Получаем (множитель $1/\sqrt{2}$ здесь будет несущественным, опускаем его):

$$\Psi_1^{st} = e^{ikz} \begin{vmatrix} 1+\alpha \\ \frac{k_1+ik_2}{k+p}(1+\alpha) \\ 1-\alpha \\ \frac{k_1+ik_2}{k+p}(1-\alpha) \end{vmatrix}, \quad \Psi_2^{st} = e^{ikz} \begin{vmatrix} 1+\beta \\ \frac{k_1+ik_2}{k-p}(1+\beta) \\ 1-\beta \\ \frac{k_1+ik_2}{k-p}(1-\beta) \end{vmatrix},$$

$$\Psi_3^{st} = e^{-ikz} \begin{vmatrix} 1+\alpha \\ -\frac{k_1+ik_2}{k-p}(1+\alpha) \\ 1-\alpha \\ -\frac{k_1+ik_2}{k-p}(1-\alpha) \end{vmatrix}, \quad \Psi_4^{st} = e^{-ikz} \begin{vmatrix} 1+\beta \\ -\frac{k_1+ik_2}{k+p}(1+\beta) \\ 1-\beta \\ -\frac{k_1+ik_2}{k+p}(1-\beta) \end{vmatrix}.$$

Напоминаем, что условиям обращения тока J^z в ноль на границах области между двумя параллельными плоскостями можно удовлетворить [2] только, если воспользоваться линейной комбинацией из четырех волновых функций

$$\Phi^{st} = A_1\Psi_1^{st} + A_2\Psi_2^{st} + A_3\Psi_3^{st} + A_4\Psi_4^{st}.$$

Условия обращения тока в ноль на границах (5) принимают в этих обозначениях вид

$$\Phi^{st}(z=-a) - G(\rho, \sigma)\Phi^{st}(z=-a) = 0, \quad (6)$$

$$\Phi^{st}(z=+a) - G(\mu, \nu)\Phi^{st}(z=+a) = 0. \quad (7)$$

Находим четыре компоненты решения $\Phi(z=-a)$:

$$\Phi_1^{st}(z=-a) = e^{-iak} [A_1(1+\alpha) + A_2(1+\beta)] + e^{iak} [A_3(1+\alpha) + A_4(1+\beta)],$$

$$\Phi_3^{st}(z=-a) = e^{-iak} [A_1(1-\alpha) + A_2(1-\beta)] + e^{iak} [A_3(1-\alpha) + A_4(1-\beta)],$$

$$\Phi_2^{st}(z=-a) = (k_1 + ik_2)e^{-iak} \left[\frac{A_1(1+\alpha)}{k+p} + \frac{A_2(1+\beta)}{k-p} \right] - (k_1 + ik_2)e^{iak} \left[\frac{A_3(1+\alpha)}{k-p} + \frac{A_4(1+\beta)}{k+p} \right],$$

$$\Phi_4^{st}(z=-a) = (k_1 + ik_2)e^{-iak} \left[\frac{A_1(1-\alpha)}{k+p} + \frac{A_2(1-\beta)}{k-p} \right] - (k_1 + ik_2)e^{iak} \left[\frac{A_3(1-\alpha)}{k-p} + \frac{A_4(1-\beta)}{k+p} \right].$$

Находим четыре компоненты столбца $G(\rho, \sigma)\Phi(z=-a)$:

$$[G(\rho, \sigma)\Phi^{st}(z=-a)]_1 = \frac{1}{2}(e^{-i\rho} + e^{i\rho})\Phi_1^{st} + \frac{1}{2}(-e^{-i\rho} + e^{i\rho})\Phi_3^{st} =$$

$$e^{-i\rho} \left[e^{-iak}(A_1\alpha + A_2\beta) + e^{iaz}(A_3\alpha + A_4\beta) \right] + e^{i\rho} \left[e^{-iak}(A_1 + A_2) + e^{iaz}(A_3 + A_4) \right],$$

$$[G(\rho, \sigma)\Phi^{st}(z=-a)]_3 = \frac{1}{2}(e^{-i\rho} - e^{i\rho})\Phi_1^{st} + \frac{1}{2}(-e^{-i\rho} - e^{i\rho})\Phi_3^{st} =$$

$$e^{-i\rho} \left[e^{-iak}(A_1\alpha + A_2\beta) + e^{iaz}(A_3\alpha + A_4\beta) \right] - e^{i\rho} \left[e^{-iak}(A_1 + A_2) + e^{iaz}(A_3 + A_4) \right],$$

$$\begin{aligned}
[G(\rho, \sigma)\Phi^{st}(z=-a)]_2 &= \frac{1}{2}(e^{-i\sigma} + e^{i\sigma})\Phi_2^{st} + \frac{1}{2}(-e^{-i\sigma} + e^{i\sigma})\Phi_4^{st} = \\
&e^{-i\sigma}(k_1 + ik_2) \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right) \right] + \\
&e^{i\sigma}(k_1 + ik_2) \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right) \right], \\
[G(\rho, \sigma)\Phi^{st}(z=-a)]_4 &= \frac{1}{2}(e^{-i\sigma} - e^{i\sigma})\Phi_2^{st} + \frac{1}{2}(-e^{-i\sigma} - e^{i\sigma})\Phi_4^{st} = \\
&e^{-i\sigma}(k_1 + ik_2) \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right) \right] - \\
&e^{i\sigma}(k_1 + ik_2) \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right) \right].
\end{aligned}$$

Уравнение (6) дает четыре уравнения

$$\begin{aligned}
&e^{-iak}[A_1(1+\alpha) + A_2(1+\beta)] + e^{iak}[A_3(1+\alpha) + A_4(1+\beta)] = \\
&e^{-ip} \left[e^{-iak}(A_1\alpha + A_2\beta) + e^{iak}(A_3\alpha + A_4\beta) \right] + e^{ip} \left[e^{-iak}(A_1 + A_2) + e^{iak}(A_3 + A_4) \right]; \tag{8} \\
&e^{-iak}[A_1(1-\alpha) + A_2(1-\beta)] + e^{iak}[A_3(1-\alpha) + A_4(1-\beta)] = \\
&e^{-ip} \left[e^{-iak}(A_1\alpha + A_2\beta) + e^{iak}(A_3\alpha + A_4\beta) \right] - e^{ip} \left[e^{-iak}(A_1 + A_2) + e^{iak}(A_3 + A_4) \right];
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&e^{-iak} \left[\frac{A_1(1+\alpha)}{k+p} + \frac{A_2(1+\beta)}{k-p} \right] - e^{iak} \left[\frac{A_3(1+\alpha)}{k-p} + \frac{A_4(1+\beta)}{k+p} \right] = \\
&e^{-i\sigma} \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right) \right] + \\
&e^{i\sigma} \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right) \right]; \tag{9} \\
&e^{-iak} \left[\frac{A_1(1-\alpha)}{k+p} + \frac{A_2(1-\beta)}{k-p} \right] - e^{iak} \left[\frac{A_3(1-\alpha)}{k-p} + \frac{A_4(1-\beta)}{k+p} \right] = \\
&e^{-i\sigma} \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right) \right] - \\
&e^{i\sigma} \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right) \right].
\end{aligned}$$

Уравнения в пределах каждой пары можно сложить и вычесть друг из друга. Так, из (8) получаем

$$\begin{aligned}
&e^{-iak}(A_1 + A_2) + e^{iak}(A_3 + A_4) = e^{-ip} \left[e^{-iak}(A_1\alpha + A_2\beta) + e^{iak}(A_3\alpha + A_4\beta) \right], \\
&e^{-iak}(A_1\alpha + A_2\beta) + e^{iak}(A_3\alpha + A_4\beta) = e^{ip} \left[e^{-iak}(A_1 + A_2) + e^{iak}(A_3 + A_4) \right];
\end{aligned}$$

очевидно, первое уравнение получается умножением второго на e^{ip} . Аналогично, комбинируя уравнения второй пары (9), получим

$$\begin{aligned}
&e^{-iak} \left[\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right] - e^{iak} \left[\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right] = \\
&e^{-i\sigma} \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right) \right],
\end{aligned}$$

$$e^{-iak} \left[\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right] - e^{iak} \left[\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right] = e^{i\sigma} \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right) \right],$$

здесь первое уравнение получается умножением второго на $e^{i\sigma}$. Таким образом, из (6) следуют только два уравнения:

$$e^{-iak} (A_1\alpha + A_2\beta) + e^{iak} (A_3\alpha + A_4\beta) = e^{i\rho} [e^{-iak} (A_1 + A_2) + e^{iak} (A_3 + A_4)];$$

$$e^{-iak} \left(\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right) = e^{i\sigma} \left[e^{-iak} \left(\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right) - e^{iak} \left(\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right) \right], \quad (10)$$

Следующие из (7) два независимых уравнения можно записать, воспользовавшись формальными заменами $a \Rightarrow -a$ и $\rho, \sigma \Rightarrow \mu, \nu$:

$$e^{iak} (A_1\alpha + A_2\beta) + e^{-iak} (A_3\alpha + A_4\beta) = e^{i\mu} [e^{iak} (A_1 + A_2) + e^{-iak} (A_3 + A_4)],$$

$$e^{iak} \left(\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right) - e^{-iak} \left(\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right) = e^{i\nu} \left[e^{iak} \left(\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right) - e^{-iak} \left(\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right) \right]. \quad (11)$$

Сравним (10), (11) с полученной в [2] аналогичной системой уравнений в спинорном базисе: они совпадают. Таким образом, действительно, выбор представления для матриц Дирака не влияет на итоговый явный вид системы линейных уравнений, обеспечивающей обращение тока на границах области.

Рассмотрим теперь вопрос о ковариантизации условия обращения тока J^z в ноль в другом смысле: исследуем зависимость этих условий от выбора базиса в 4-мерном линейном пространстве состояний дираковской частицы. Пусть есть два базиса, связанные линейным преобразованием,

$$\Psi'_i = S_{ij} \Psi_j. \quad (12)$$

В нештрихованном базисе строим линейную комбинацию и накладываем дополнительные условия, обеспечивающие равенство нулю тока на границах:

$$\Phi = A_j \Psi_j;$$

$$J^z(z = -a) = 0, \Phi = G(\rho, \sigma)\Phi; \quad J^z(z = +a) = 0, \Phi = G(\mu, \nu)\Phi.$$

Пусть известно какое-то решение этих уравнений

$$J^z(z = \pm a) = 0, \quad \Phi = A_i \Psi_i. \quad (13)$$

Используя (12), получаем

$$\Phi = A_i \Psi_i = (A_i S_{ij}) \Psi'_j = A'_j \Psi'_j = \Phi'.$$

Следовательно, решение (13) можно представить в эквивалентной форме так:

$$J^z(z = \pm a) = 0, \quad \Phi = \Phi' = A'_i \Psi'_i.$$

Другими словами, каждое решение в нештрихованном базисе порождает соответствующее решение в штрихованном базисе, но с другим набором A'_1, A'_2, A'_3, A'_4 :

$$\Phi' = A'_i \Psi'_i;$$

$$J^z(z = -a) = 0, \Phi' = G(\rho, \sigma)\Phi'; \quad J^z(z = +a) = 0, \Phi' = G(\mu, \nu)\Phi'.$$

Поэтому несущественно, какой базис использовать при анализе условий обращения тока в ноль на границах области. Множество всех решений будет фактически тем же самым.

Литература

1. Мостепаненко В. М. // УФН. 1988. Т. 156, № 3. С. 385–426.
2. Veko O. V. // 21 International Seminar: Nonlinear Phenomena in Complex Systems. Minsk, May 20–23, 2014.

O. V. VEKO, V. M. RED'KOV

v.redkov@dragon.bas-net.by

COVARIANTIZATION OF CONDITIONS OF VANISHING THE CURRENT J^z FOR THE DIRAC FIELD AT THE BOUNDARIES OF THE DOMAIN BETWEEN TWO PLANES

Summary

General conditions for vanishing the third projection of the current J^z for the Dirac field on two boundaries of the domain between two parallel planes are formulated in a covariant form which is valid for any basis of Dirac matrices. Produced relations contain four arbitrary phase parameters. Solutions of the Dirac equation with such properties of their current are of special interest in connection with investigation of the Casimir effect for Dirac field in the domain restricted by two planes.

УДК 530.145

В. В. КУДРЯШОВ, А. В. БАРАН

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА
ДЛЯ ПАРАБОЛИЧЕСКОГО ДВУХЪЯМНОГО ПОТЕНЦИАЛА

(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступило 19.05.2014

Модели с двухъямными потенциалами используются в различных отраслях физики и исследованы в большом числе работ. Обширную библиографию можно найти, например, в [1–4]. В настоящей работе рассматривается случай симметричного потенциала $V(q) = V(-q)$, который имеет два минимума в точках $\pm q_0$ и максимум $V_0 = V(0)$. С помощью выбора аддитивной постоянной без потери общности минимумы можно приравнять нулю. Величины q_0 и V_0 являются естественными единицами измерения для расстояния и энергии. Исходное уравнение Шрёдингера

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V(q) - E)\Psi(q)$$

удобно преобразовать к безразмерной форме

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = p^2(v(x) - e)\Psi(x), \quad (1)$$

где использованы обозначения

$$q = q_0x, \quad V(q) = V_0v(x), \quad E = V_0e, \quad p^2 = \frac{2mq_0^2V_0}{\hbar^2}.$$

Специфика модели определяется видом редуцированного потенциала $v(x)$, а безразмерный параметр p^2 является общей характеристикой для различных моделей.

В подавляющем большинстве работ [1–4] исследуется редуцированный гладкий потенциал вида $v(x) = (x^2 - 1)^2$ с точки зрения применимости приближенных методов решения уравнения Шрёдингера (1), поскольку в этом случае точное аналитическое решение неизвестно. В недавней работе [5] рассмотрен потенциал $v(x) = (|x| - 1)^2$, состоящий из двух параболических ям. Этот потенциал допускает точное решение, однако он не является гладким, так как первая производная терпит разрыв при $x = 0$.

Если при построении симметричного двухъямного потенциала задаться целью совместить требование точной решаемости модели с требованием гладкости потенциальной функции $v(x)$, то прямым обобщением потенциала $(|x| - 1)^2$ будет потенциал, который получается гладким сшиванием параболического барьера в центральной области с параболическими ямами вне ее. Предлагаемая в настоящей работе однопараметрическая потенциальная функция является результатом такого сшивания:

$$v(x, g) = \begin{cases} 1 - \frac{x^2}{g}, & |x| < g, \\ \frac{(|x| - 1)^2}{(1 - g)}, & |x| > g, \end{cases} \quad (2)$$

где $0 < g < 1$. Точки $x_{\mp} = \mp g$ являются точками перегиба, в которых терпит разрыв вторая производная, однако как функция $v(x, g)$, так и ее первая производная являются непрерывными. При

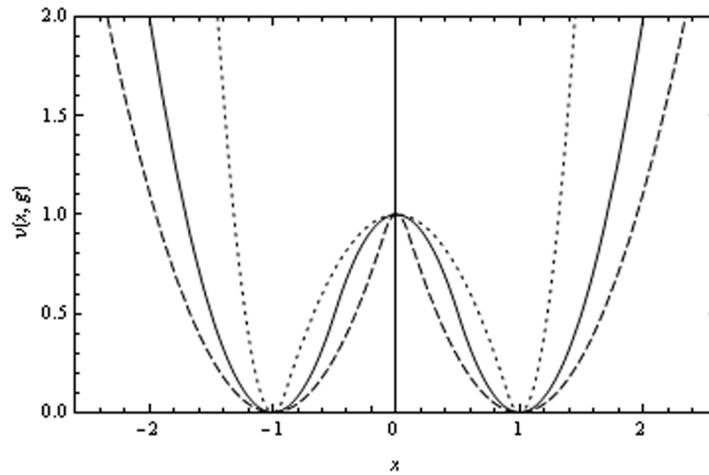


Рис. 1. Поведение редуцированного потенциала при разных значениях параметра g

$g \rightarrow 0$ потенциал (2) стремится к виду $(|x|-1)^2$. При $g \rightarrow 1$ предлагаемый потенциал выглядит как потенциальный барьер $1-x^2$, заключенный между непроницаемыми стенками в точках $x = \pm 1$. При $g = 0,5$ рассматриваемый потенциал близок к потенциалу $(x^2 - 1)^2$ для $-1 < x < 1$. На рис. 1 показано поведение редуцированного потенциала $v(x, g)$ при $g = 0,1$ (штриховая линия), $g = 0,5$ (сплошная линия), $g = 0,9$ (пунктирная линия).

В центральной области $|x| < g$ уравнение Шрёдингера (1) для потенциала (2) переписывается следующим образом:

$$\frac{d^2 \psi_c}{dz_c^2} = \left(-\frac{z_c^2}{4} - d_c \right) \psi_c,$$

где

$$z_c = \left(\frac{4p^2}{g} \right)^{1/4} x, \quad d_c = \left(\frac{gp^2}{4} \right)^{1/2} (e-1).$$

Четные $\psi_{c1}(x)$ и нечетные $\psi_{c2}(x)$ решения этого уравнения выражаются через вырожденные гипергеометрические функции [6] с помощью формул

$$\psi_{c1}(p, g, e, x) = e^{-iz_c^2/4} M\left(\frac{id_c}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{iz_c^2}{2}\right) + e^{iz_c^2/4} M\left(-\frac{id_c}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{iz_c^2}{2}\right),$$

$$\psi_{c2}(p, g, e, x) = z_c e^{-iz_c^2/4} M\left(\frac{id_c}{2} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, \frac{iz_c^2}{2}\right) + z_c e^{iz_c^2/4} M\left(-\frac{id_c}{2} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, -\frac{iz_c^2}{2}\right).$$

Подчеркнем, что данные решения являются действительными.

В обеих боковых областях $x < -g$ и $x > g$, прилегающих к центральной области слева и справа, волновая функция удовлетворяет одному уравнению

$$\frac{d^2 \psi_s}{dz_s^2} = \left(\frac{z_s^2}{4} - d_s \right) \psi_s,$$

где

$$z_s = \left(\frac{4p^2}{1-g} \right)^{1/4} (|x|-1), \quad d_s = \left(\frac{(1-g)p^2}{4} \right)^{1/2} e.$$

Убывающее при $|x| \rightarrow \infty$ решение этого уравнения выражается через функцию параболического цилиндра [6]

$$\psi_s(p, g, e, x) = D_{d_s-1/2}(z_s).$$

На всей действительной оси $-\infty < x < \infty$ непрерывные четные ($i = 1$) и нечетные ($i = 2$) решения уравнения Шрёдингера с симметричным гладким потенциалом (2) могут быть представлены в виде

$$\psi_i(p, g, e, x) = N \begin{cases} \Psi_{ci}(p, g, e, -g)\Psi_s(p, g, e, x), & x < -g, \\ \Psi_s(p, g, e, g)\Psi_{ci}(p, g, e, x), & -g < x < g, \\ \Psi_{ci}(p, g, e, g)\Psi_s(p, g, e, x), & x > g. \end{cases} \quad (3)$$

Нормировочный коэффициент N определяется условием

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^2(p, g, e, x) dx = 1.$$

Дополнительное требование непрерывности первой производной $\psi'_i(p, g, e, x) = d\psi_i(p, g, e, x)/dx$ в точке сшивания $x = g$ приводит к правилу квантования энергии для четных и нечетных состояний

$$\Psi_s(p, g, e, g)\Psi'_{ci}(p, g, e, g) = \Psi_{ci}(p, g, e, g)\Psi'_s(p, g, e, g). \quad (4)$$

Вследствие симметрии потенциала этим условием обеспечивается непрерывность первой производной и в точке $x = -g$. Собственные значения энергии e легко находятся как численные решения трансцендентного уравнения (4). Пронумеруем целым числом n уровни энергии e_n так, что $e_{n+1} > e_n$. Четным n соответствуют четные волновые функции, а нечетным n – нечетные волновые функции. Подставляя значения e_n в формулу (3), окончательно получаем собственные функции для параболического двухъямного потенциала.

В качестве иллюстрации решений уравнения (4) в таблице приведем зависимость первых шести уровней энергии от параметра g при фиксированном значении $p = 5$. Заметим, что расщепление между энергией e_0 основного состояния и энергией e_1 первого возбужденного состояния является чрезвычайно малым.

Зависимость уровней энергии от параметра g

| g | e_0 | e_1 | e_2 | e_3 | e_4 | e_5 |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,1 | 0,207469 | 0,213305 | 0,602891 | 0,652937 | 0,979515 | 1,127040 |
| 0,3 | 0,236012 | 0,240354 | 0,683365 | 0,730081 | 1,083440 | 1,249030 |
| 0,5 | 0,277934 | 0,281496 | 0,786495 | 0,842325 | 1,192460 | 1,414800 |
| 0,7 | 0,348199 | 0,351841 | 0,912672 | 1,009370 | 1,334720 | 1,641250 |
| 0,9 | 0,503004 | 0,510337 | 1,051910 | 1,274700 | 1,666930 | 2,107040 |

Точно решаемая модель с параболическим потенциалом $v(x) = x^2$ (гармонический осциллятор) является эталонной для класса потенциальных ям с единственным минимумом. Можно предположить, что и предложенная точно решаемая модель с параболическим двухъямным потенциалом окажется эталонной для класса потенциальных ям с двумя минимумами.

Обычное ВКБ-приближение не пригодно в окрестности точек поворота, где $v(x) = e$. Кроме того, трудности возникают и при описании волновых функций с энергиями, близкими к вершине потенциального барьера. В [7] на примере потенциала $(x^2 - 1)^2$ была продемонстрирована эффективность модифицированного ВКБ-приближения [8], которое основано на явном суммировании лидирующих ВКБ-рядов, дает правильную квазиклассическую асимптотику вдали от точек поворота и удовлетворительно воспроизводит поведение решений в окрестности точек поворота. В случае потенциала $(x^2 - 1)^2$ приходилось проводить сравнения с результатами численного решения уравнения Шрёдингера. В случае потенциала (2) появляется возможность сравнивать результаты точного аналитического решения и приближенного аналитического решения.

Приведем основные формулы рассматриваемого приближения для уравнения (1). Логарифмические производные $Y(x) = d \ln \psi(x) / dx$ аппроксимируются следующими функциями:

$$Y_{\text{app}}^{\pm}(x) = b \left(\frac{y^+(a) + y^-(a)}{2} \right) \pm |b| \left(\frac{y^+(a) - y^-(a)}{2} \right)$$

в классически разрешенных областях, где $e > v(x)$, и

$$\tilde{Y}_{\text{app}}^{\pm}(x) = b \left(\frac{\tilde{y}^{+}(a) + \tilde{y}^{-}(a)}{2} \right) \pm |b| \left(\frac{\tilde{y}^{+}(a) - \tilde{y}^{-}(a)}{2} \right)$$

в классически запрещенных областях, где $e < v(x)$. Здесь введены обозначения

$$a(x) = p^{2/3} \frac{v(x) - e}{|dv(x)/dx|^{2/3}}, \quad b(x) = p^{2/3} \frac{dv(x)/dx}{|dv(x)/dx|^{2/3}},$$

$$y^{+}(a) = \frac{d}{da} \ln(\text{Ai}(a) \pm i\text{Bi}(a)), \quad \tilde{y}^{-}(a) = \frac{d}{da} \ln \text{Ai}(a), \quad \tilde{y}^{+}(a) = \frac{d}{da} \ln \text{Bi}(a),$$

где $\text{Ai}(a)$ и $\text{Bi}(a)$ – функции Эйри [6]. Соответствующие аппроксимации для двух пар частных решений уравнения Шрёдингера имеют вид

$$\Psi_{\text{app}}^{\pm}(x) = \exp\left(\int_{t_k}^x Y_{\text{app}}^{\pm}(x') dx'\right), \quad \tilde{\Psi}_{\text{app}}^{\pm}(x) = \exp\left(\int_{t_k}^x \tilde{Y}_{\text{app}}^{\pm}(x') dx'\right),$$

где t_k – точки поворота. Приближенные волновые функции $\Psi_{\text{app}}(x)$ получаются путем непрерывного сшивания в точках поворота линейных комбинаций $\Psi_{\text{app}}^{+}(x)$ и $\Psi_{\text{app}}^{-}(x)$ в классически разрешенных областях с линейными комбинациями $\tilde{\Psi}_{\text{app}}^{+}(x)$ и $\tilde{\Psi}_{\text{app}}^{-}(x)$ в классически запрещенных областях. Заметим, что при $e < 1$ имеются четыре точки поворота, а при $e > 1$ есть только две действительные точки поворота. Детали построения $\Psi_{\text{app}}(x)$ можно найти в [7].

Сравнение точных и приближенных результатов проведем для случая $p = 5$, $g = 0,5$. Прежде всего представим приближенные значения редуцированной энергии $e_0 = 0,279996$, $e_1 = 0,283801$,

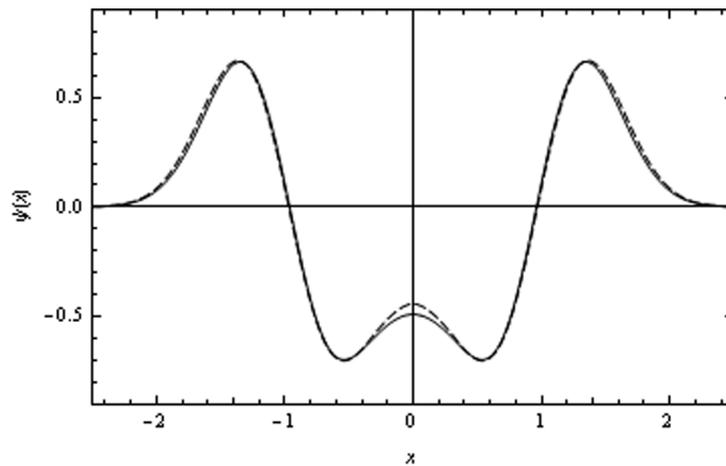


Рис. 2. Точная и приближенная волновая функция при $n = 2$

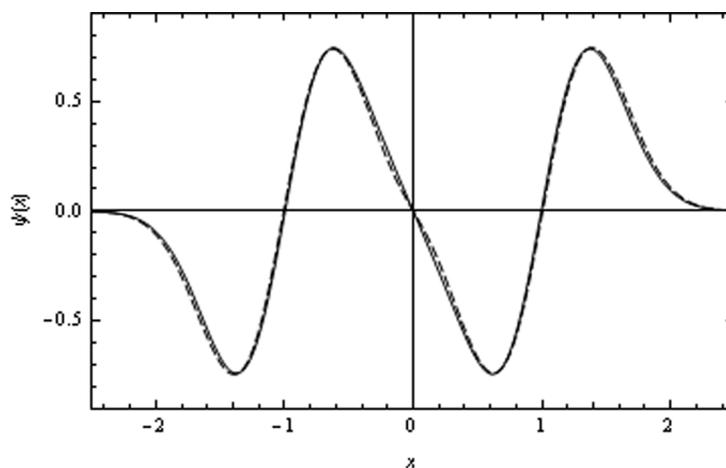


Рис. 3. Точная и приближенная волновая функция при $n = 3$

$e_2 = 0,787692$, $e_3 = 0,844502$, $e_4 = 1,187060$, $e_5 = 1,415130$. Сопоставление с соответствующими точными значениями из таблицы показывает удовлетворительную точность модифицированного ВКБ-приближения. Важно отметить, что данное приближение пригодно и для состояний с энергиями, близкими к вершине барьера.

Проведем сравнение точных и приближенных волновых функций для представляющих наибольший интерес состояний с энергиями ниже вершины барьера. На рис. 2 и 3 сплошными линиями показаны точные волновые функции, а штриховыми – приближенные. На рис. 2 четные функции соответствуют $n = 2$, а на рис. 3 нечетные функции соответствуют $n = 3$. Рисунки демонстрируют удовлетворительную степень близости точных и приближенных волновых функций. В связи с этим следует отметить, что обычное ВКБ-приближение дает для волновых функций совершенно неприемлемые результаты.

Литература

1. *Chebotarev L. V.* // Am. J. Phys. 1998. Vol. 66. P. 1086–1095.
2. *Park Chang-Soo* // J. of the Korean Phys. Soc. 2003. Vol. 42. P. 830–834.
3. *Pedram P., Mirzaei M., Gousheh S. S.* // Mol. Phys. 2010. Vol. 108. P. 1949–1955.
4. *Turbiner A. V.* // Int. J. Mod. Phys. A. 2010. Vol. 25. P. 647–658.
5. *Jelic V., Marsiglio F.* // Eur. J. Phys. 2012. Vol. 33. P. 1651–1666.
6. *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М., 1978.
7. *Кудряшов В. В., Ваннэ Ю. В.* // Докл. НАН Беларуси. 2001. Т. 45, № 5. С. 60–63.
8. *Кудряшов В. В.* // Докл. НАН Беларуси. 1998. Т. 42, № 5. С. 45–49.

V. V. KUDRYASHOV, A. V. BARAN

kudryash@dragon.bas-net.by; a.baran@dragon.bas-net.by

SOLUTION OF THE SCHRÖDINGER EQUATION FOR PARABOLIC DOUBLE-WELL POTENTIAL

Summary

The symmetric double-well potential is constructed by means of a smooth combination of three parabolic potentials. The exact analytical solution of the Schrödinger equation is obtained. The comparison is made with the results of application of the modified WKB-approximation.

УДК 535.354+539.194+544.163.2

В. С. ПАВЛОВИЧ

ЗАТУХАНИЕ S_1 -СОСТОЯНИЯ ПЕРИДИНИНА
В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ И КОНФОРМЕРЫ

(Представлено академиком В. А. Орловичем)

Военная академия Республики Беларусь, Минск

Поступило 23.04.2014

В бактериальном фотосинтезе каротиноиды обеспечивают светособирание в зелено-голубой области спектра, регулируют направленный перенос энергии возбуждения к реакционному центру, а также диссипацию избытков поглощенной энергии [1–4]. Они тушат триплетное состояние хлорофиллов и этим препятствуют образованию синглетного кислорода, а следовательно, защищают пигмент-белковые комплексы от разрушения [4; 5]. Такие жизненно важные способности каротиноидов объясняются наличием в молекулах длинной полиеновой цепи, строением электронных уровней и сверхбыстрой динамикой затухания возбужденных состояний с внутримолекулярным переносом заряда (динамикой ИСТ состояний) [1–4].

Фрэнк и соавт. [6; 7] обнаружили у перидинина, фукоксантина и уриолидацетата сильную зависимость длительности затухания $S_1(A_g^-)$ состояния τ от полярности растворителя. С целью изучения природы затухания $S_1(A_g^-)$ состояния перидинина в средах различной полярности и определения постоянного дипольного момента в настоящей работе экспериментальные данные [6; 7] анализируются с помощью теории безызлучательных переходов [8]. Раньше в [9–11] использовалась более простая теория, в которой учитывались только взаимодействия постоянных диполей, и игнорировалась электронная поляризация среды. Она применялась для перидинина, фукоксантина и уриолидацетата [9–11]. В новой теории [8] наряду с взаимодействиями «жестких» диполей учтены и взаимодействия типа диполь–индуцированный диполь, т. е. учтено влияние электронной поляризации среды.

Ниже приведена структурная формула перидинина:

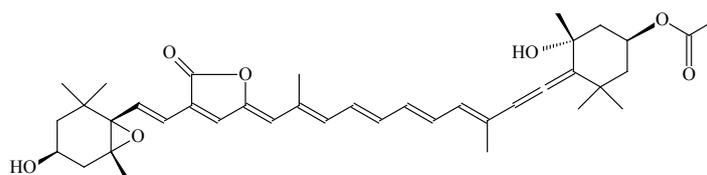
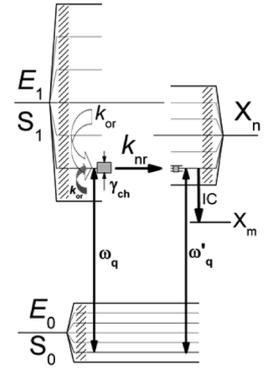


Рис. 1 иллюстрирует использование модели полос энергии электронных уровней в теории безызлучательных переходов [8], которая позволяет выразить константу скорости k_{nr} через макроскопические параметры растворителя – диэлектрическую постоянную ϵ и показатель преломления n . Остановимся на основных положениях модели.

Хаотическая переориентация молекул растворителя вызывает флуктуации электрического поля, действующего на молекулы люминофора. В результате внутреннего эффекта Штарка электронные уровни расщепляются и образуют квазинепрерывные полосы энергии [8; 12; 13]. (На рис. 1 такие полосы частично заштрихованы.) Электронные уровни в пределах полос удобно рассматривать как ориентационные подуровни, энергия которых отсчитывается от середины полосы. Переходы между ориентационными подуровнями различных полос подчиняются правилу переходов, вытекающему из принципа Франка–Кондона [8; 12; 13]. В результате, флуктуации

Рис. 1. Расщепление электронных уровней и образование полос энергии вследствие флуктуаций взаимодействий постоянного дипольного момента молекулы пигмента с внутренним электрическим полем, создаваемым окружающей средой: S_0 и S_1 – основное и первое возбужденное состояния с собственной энергией электронных уровней E_0 и E_1 ; X_n – тушашее состояние; ω_q – частота тушения (резонансная частота); γ_{ch} – безызлучательный канал; k_{or} – скорость переориентации молекул среды; IC – внутренняя $X_n \rightarrow X_m$ конверсия, обеспечивающая необратимость безызлучательного перехода $S_1 \rightarrow X_n$ (для внутренней конверсии X_n – синглетное состояние, для интеркомбинационной конверсии X_n – триплетное состояние)



взаимодействий дипольного момента молекулы люминофора с внутренним электрическим полем вызывают неоднородное ориентационное уширение вибронных спектров.

Для чисто электронных переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и $X_n \rightarrow S_0$ на частоте $\omega_q = \omega'_q$ наблюдается резонанс (рис. 1), т. е. выполняется необходимое условие [14] для реализации безызлучательного перехода между состояниями S_1 и X_n . На резонансной частоте ω_q образуется безызлучательный канал [8; 11], спектральная ширина которого γ_{ch} пропорциональна \mathbf{H}_{SX} , матричному элементу взаимодействий состояний S_1 и X_n . Необратимость перехода $S_1 \rightarrow X_n$ обеспечивается процессом внутренней конверсии $X_n \rightarrow X_m$ (IC). Если скорость ориентационной релаксации k_{or} значительно больше k_{nr} , то безызлучательный канал быстро заполняется, и тушение флуоресценции происходит при равновесной населенности ориентационных подуровней в S_1 полосе. Для очень вязких растворителей, подобных этиленгликолю и глицерину, или при понижении температуры это условие может нарушаться [15; 16].

Как показано в [8] для равновесных процессов тушения флуоресценции, когда $k_{or} \gg k_{nr}$,

$$k_{nr} = \frac{\sqrt{\mathbf{H}_{SX}^2 + h^2 D_{10}^2}}{h D_{10}} u_p \exp\left(-\frac{((\Delta\omega_q)^2 - 2(\Delta\omega_q)\langle\Delta\omega_{10}\rangle)}{2D_{10}^2}\right). \quad (1)$$

Здесь D_{10}^2 – дисперсия частоты чисто электронного перехода $S_1 \rightarrow S_0$, определяющая неоднородное уширение спектра флуоресценции: $D_{10}^2 = \frac{2(\mu_1 - \mu_0)^2 k_B T}{h^2 a^3} \Delta f$, D_{10} – среднеквадратичное отклонение; μ_1 и μ_0 – постоянные дипольные моменты свободных молекул пигмента (красителя) в возбужденном S_1 и основном S_0 состояниях; T – температура; k_B – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; a – онзагеровский радиус молекулы люминофора; $\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$; $\Delta\omega_q = \omega_0 - \omega_q$; $h\omega_0 = E_1 - E_0$; ω_q – частота тушения (рис. 1); $\langle\Delta\omega_{10}\rangle$ – сольватохромное смещение спектра флуоресценции: $\langle\Delta\omega_{10}\rangle = -\frac{2\mu_1(\mu_1 - \mu_0)}{ha^3} \Delta f_{1/2}$, $\Delta f_{1/2} = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{1}{2} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$. Величина u_p представляет собой единичную плотность вероятности, т. е. $u_p = 1 \text{ с}^{-1}$.

Формулу (1) можно представить в виде, удобном для обработки экспериментальных данных:

$$\Delta f \ln(k_{nr} \sqrt{\Delta f}) = A + B \Delta f_{1/2}, \quad (2)$$

$$A = -\frac{\pi\epsilon_0(\Delta\omega_q)^2}{(\Delta\mu)^2 k_B T h^{-2} a^{-3}}, \quad B = \frac{(\Delta\omega_q)\mu_1 \Delta\mu}{(\Delta\mu)^2 k_B T h^{-1}}, \quad (3)$$

ϵ_0 – электрическая постоянная; $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$; k_B – постоянная Больцмана. Величины Δf и $\Delta f_{1/2}$ характеризуют поляриность среды.

В случае слабой связи $\mathbf{H}_{SX}^2 \ll h^2 D_{10}^2$ и при отсутствии влияния прототирующих колебаний множитель перед экспонентой в (1) равен единице. Из (3) следует простое соотношение для определения величины дипольного момента в возбужденном состоянии:

$$\mu_1 = 5,865 \cdot 10^{-3} B \sqrt{-\frac{a^3 T}{A}} \text{ (Д)}. \quad (4)$$

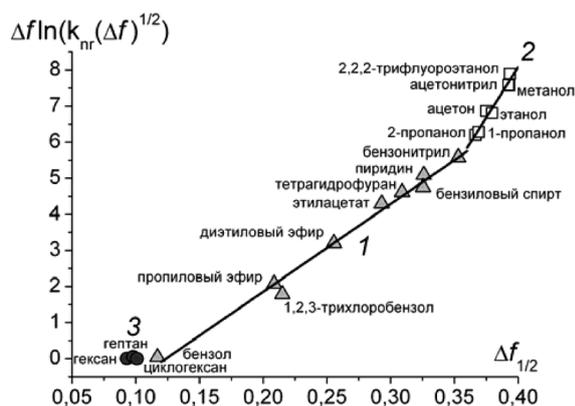


Рис. 2. Зависимость (5) для перидинина в различных растворителях. Линейная регрессия с параметрами A , B и коэффициентом корреляции r : $-3,00$, $24,34$ и $0,9940$ (1); $-14,26$, $55,84$ и $0,9803$ (2) соответственно. Экспериментальные данные из [6; 7]

Здесь τ_{\max} – максимальная длительность затухания, когда константа скорости k_{nr} становится пренебрежимо малой.

Результаты обработки данных с помощью соотношения (5) показаны на рис. 2. Данные о длительности τ_{\max} в литературе отсутствуют, поэтому τ_{\max} принималась равной 173 пс (известное для гексана τ увеличивалось на 1 пс). Надежно выделяются три группы растворителей 1–3, для двух из которых линейная зависимость (5) хорошо выполняется: 1, 2. К третьей группе относятся три нейтральных растворителя – гексан, гептан, циклогексан. Разброс точек не позволяет проверить выполнимость (5) для этой группы растворителей.

В первую группу входят неполярные и слабо полярные растворители – бензол, 1,2,3-трихлорбензол, пропиловый эфир, диэтиловый эфир, этил ацетат, тетрагидрофуран, бензиловый спирт, пиридин и бензонитрил. Для них значение $\Delta f_{1/2}$ изменяется от 0,117 до 0,353. Вторая группа объединяет полярные растворители 2-пропанол, 1-пропанол, ацетон, этанол, метанол, ацетонитрил и сильно полярный 2,2,2-трифлуорэтанол; $\Delta f_{1/2}$ изменяется от 0,3665 до 0,3935. Выразительный излом в зависимости $\Delta f \ln \left[\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{\max}} \right) \sqrt{\Delta f} \right]$ от $\Delta f_{1/2}$ (рис. 2) свидетельствует о том, что перидинин в растворах существует в двух формах, I и II, имеющих различные постоянные дипольные моменты μ_I и μ_{II} . Форма I присуща неполярным и слабо полярным средам, а форма II – полярным. Их равновесное значение энергии стабилизации задается формулой [8]

$$\langle W_1^{\Sigma} \rangle_{I,II} = -2\mu_{I,II}^2 a^{-3} \Delta f. \quad (6)$$

Как показал анализ сольватохромного смещения и ориентационного уширения спектров $S_2 \leftarrow S_0$ поглощения, эффективный онзагеровский радиус молекулы перидинина составляет 9,4 Å, а дипольный момент в $S_2(1B_u^+)$ -состоянии равен 12,72 Д и имеет ориентацию, противоположную дипольному моменту в основном $S_0(1A_g^-)$ -состоянии. Используя $a = 9,4$ Å и параметры A и B линейной регрессии (5), приведенные в подписи к рис. 2, получим, что форма I в основном $S_1(2A_g^-)$ -состоянии имеет постоянный дипольный момент 40,7 Д, а форма II – 42,8 Д.

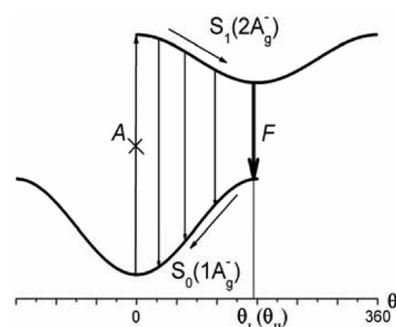
Формы I и II обнаружены и для 12'-апо-β-каротин-12'-аля и 8'-апо-β-каротин-8'-аля [17]. Предполагается [17], что у апокаротиналей они представляют собой изомеры, отличающиеся поворотом циклогексенового кольца на 180° относительно полиеновой цепи. Полученные данные указывают на то, что схожий процесс изомеризации имеет место и для перидинина, и что формы I и II также принадлежат конформерам I и II. Наличие у перидинина лактонового кольца, сопряженного с полиеновой цепью, в основном состоянии затрудняет поворот эпоксициклогексанового кольца (ЦГК) свободной молекулы из-за отталкивания между атомами кислорода (левое кольцо в структурной формуле). В растворах в возбужденном $S_1(2A_g^-)$ -состоянии энергия отталкивания уступает энергии стабилизации (6) и существование конформеров становится энергетически выгодным (рис. 3). Излом на рис. 2 свидетельствует, что конформеры I и II проявляют себя как отдельные структурные

В [8] продемонстрировано, что линейная зависимость (2) хорошо выполняется для 15 красителей, имеющих самую разнообразную структуру. Для большинства красителей значение дипольного момента μ_I , найденное по формуле (4), хорошо согласуется с литературными данными. Теория безызлучательных переходов [8] справедлива для любых возбужденных состояний независимо от строения пигмента, если ориентационный беспорядок в системе равновесный.

В [6; 7] измерялась длительность затухания возбужденного состояния τ , поэтому запишем (2) в виде

$$\Delta f \ln \left[\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{\max}} \right) \sqrt{\Delta f} \right] = A + B \Delta f_{1/2}. \quad (5)$$

Рис. 3. Схематическое изображение зависимости потенциальной энергии перидинина в растворе от угловой координаты θ , определяющей ориентацию эпоксициклогексанового кольца относительно полиеновой цепи. Показаны переходы F , ответственные за формирование полосы спектра флуоресценции, а также запрещенный по четности и симметрии переход A



образования. В неполярных и слабо полярных средах доминирует конформер **I** с ориентацией ЦГК θ_I , близкой 180° . В полярных средах из-за отталкивания, вероятно, при дальнейшем повороте происходит небольшая деформация структуры ЦГК и возможно даже карбонильной группы лактонового кольца, приводящая к образованию конформера **II**. Дипольный момент при этом изменяется от 40,7 до 42,8 Д. Угол θ_{II} мало отличается от θ_I . Сам по себе поворот ЦГК на θ_I происходит без преодоления барьера (рис. 3), однако он контролируется переориентацией молекул растворителя, которая имеет активационную природу. В полярных средах, начиная с $\Delta f_{1/2} = 0,3665$, в растворе доминирует конформер **II**. Обе структуры, **I** и **II**, появляются благодаря внутреннему электрическому полю, создаваемому средой $\mathbf{R}_{I,II} = -2\mu_{I,II}a^{-3}\Delta f$. Для свободных молекул перидинина (если бы таковые были) конформеры **I** и **II** не существуют, ибо $\mathbf{R}_{I,II} = 0$.

После внутренней конверсии из $S_2(1B_u^+)$ в $S_1(2A_g^-)$ -состояние в результате переориентации молекул растворителя начинает устанавливаться электрическое поле \mathbf{R}_I (\mathbf{R}_{II}), а ЦГК поворачивается со скоростью k_{or} . Происходит структурная внутримолекулярная и межмолекулярная самоорганизация системы, состоящей из $S_1(2A_g^-)$ -возбужденной молекулы перидинина и молекул растворителя сольватной оболочки. Этот процесс сочетается с заполнением безызлучательного канала γ_{ch} , который также протекает со скоростью k_{or} (рис. 1). Значения энергии активации для k_{or} можно сравнить с полученными в работах [15; 16], где исследовалось тушение флуоресценции производных фталимида в спиртах. Они существенно отличаются от объемных свойств растворителя вследствие влияния дипольного момента возбужденной молекулы на переориентацию диполей окружающей среды.

Отметим, что растворы перидинина имеют крайне низкий квантовый выход флуоресценции – $8,7 \cdot 10^{-4}$ и $3,6 \cdot 10^{-3}$ в гексане и сероуглероде соответственно [6]. Длительность возбужденного $S_1(2A_g^-)$ -состояния τ мала и при переходе от нейтрального циклогексана к сильно полярному трифторэтанола уменьшается от 172 до 7 пс [6; 7]. И хотя изменение координаты θ от 0 до θ_I (или θ_{II}) – сверхбыстрый процесс, из промежуточных состояний наблюдается флуоресценция (рис. 3). Предложенная модель объясняет происхождение ряда особенностей в коротковолновой области спектра флуоресценции растворов перидинина, которые были зарегистрированы экспериментально группой Фрэнка [18]. Одна из таких особенностей – размытое коротковолновое крыло спектра со своеобразными элементами колебательной структуры в нейтральных растворителях гексане и сероуглероде. Характерно также, что в спектре флуоресценции, независимо от растворителя, присутствует и коротковолновая полоса, которая, на наш взгляд, принадлежит первоначальной менее полярной форме с ориентацией ЦГК $\theta = 0$ (см. структурную формулу). Ее происхождение обязано флуктуациям внутреннего электрического поля $\mathbf{R}_{I,II}$ и соответствует случаю, когда величина поля \mathbf{R} или проекция поля на главную ось молекулы равны нулю.

Гигантские значения дипольного момента 40,7 Д позволяет классифицировать возбужденное состояние конформера **I** как состояние с внутримолекулярным переносом заряда $S_1(A_g^- / ICT)$. Зная онзагеровский радиус a , выполним оценку величины дипольного момента, соответствующего полному разделению заряда ~ 45 Д. (С учетом специфики строения молекулы перидинина плечо диполя принималось равным a .) Поскольку μ_{II} имеет значение 42,8 Д, близкое 45 Д, то состояние конформера **II** можно рассматривать как состояние с разделенным зарядом $S_1(A_g^- / ICT)$. Предполагается, что избыток электронного заряда локализован на кислороде карбонильной группы лактонового кольца.

Таким образом, с помощью теории [8], в основу которой положены представления об ориентационном уширении электронных уровней, нами выполнено моделирование безызлучательных переходов в молекуле перидинина для сред различной полярности. Анализ показал, что в воз-

бужденном $S_1(A_g^-)$ -состоянии взаимодействия с внутренним электрическим полем среды изменяют структуру молекулы перидина и приводят к образованию конформеров двух типов, которые обладают гигантскими дипольными моментами. Структура конформеров зависит от полярности среды.

Литература

1. *Mimuro M.* et al. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1992. Vol. 1098, N 2. P. 271–274.
2. *Polivka T., Sundström V.* // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, N 4. P. 2021–2071.
3. *van Grondelle R., Dekker J. P., Gillbro T., Sundstrom V.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1994. Vol. 1187, N 1. P. 1–65.
4. *Krinsky N. I.* // *Pure Appl. Chem.* 1979. Vol. 51, N 3. P. 649–660.
5. *Ramel F.* et al. // *Plant Physiol.* 2012. Vol. 158, N 3. P. 1267–1278.
6. *Bautista J. A.* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, N 41. P. 8751–8758.
7. *Frank H.* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, N 18. P. 4569–4577.
8. *Pavlovich V. S.* // *Chem. Phys. Chem.* 2012. Vol. 13, N 18. P. 4081–4093.
9. *Павлович В. С.* // *Журн. прикл. спектр.* 2004. Т. 71, № 1. С. 54–60.
10. *Павлович В. С.* // *Журн. прикл. спектр.* 2004. Т. 71, № 3. С. 332–336.
11. *Pavlovich V. S.* // *Biopolymers.* 2006. Vol. 82, N 4. P. 435–441.
12. *Павлович В. С.* // *Докл. Академии наук БССР.* 1981. Т. 25, № 2. С. 120–123.
13. *Павлович В. С.* // *Весті Академії наук БССР, сер. фіз.-мат. наук.* 1987. № 6. С. 55–61.
14. *Ферми Э.* *Квантовая механика (Конспект лекций).* М., 1965.
15. *Павлович В. С., Заблоцкий С. В., Пикулик Л. Г.* // *Докл. Академии наук БССР.* 1987. Т. 31, № 8. С. 707–710.
16. *Павлович В. С., Заблоцкий С. В., Пикулик Л. Г.* // *Журн. прикл. спектр.* 1989. Т. 50, № 6. С. 906–912.
17. *Павлович В. С.* // *Журн. прикл. спектр.* 2014. Т. 81, № 4. С. 528–536.
18. *Shima S.* et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. Vol. 107, N 40. P. 8052–8066.

V. S. PAVLOVICH

u.s.pavlovich@tut.by

DECAY OF S_1 -STATE OF PERIDININ IN MEDIA OF DIFFERENT POLARITY AND CONFORMERS

Summary

Theory of nonradiative transitions based on the model of the orientation broadening of electronic levels has been used to interpret the known data for the medium polarity effect on the lifetime of the $S_1(A_g^-)$ state of peridinin. The findings allow assuming that the molecules of pigment heavily interact with the internal electric field produced by environment. In consequence of this, peridinin at the excited $S_1(A_g^-)$ state exists in the form of different conformers **I** and **II** with permanent dipole moments of 40.7 and 42.8 D, respectively. Their structure is distinguished by turning the epoxycyclohexane ring relative to the polyene chain through about 180°. Conformer **I** is dominant in nonpolar and low polar media and is at the intramolecular charge transfer state $S_1(A_g^-/ICT)$, whereas conformer **II** exists in polar media and, as suggested, belongs to the charge separated state $S_1(A_g^-/ICT)$,

ХИМИЯ

УДК 543.554.6

Е. М. РАХМАНЬКО¹, Н. Н. СЛЕПЦОВА¹, академик А. Р. ЦЫГАНОВ²КАДМИЕВЫЕ ФУНКЦИИ ПЛЕНОЧНЫХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
НА ОСНОВЕ ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ ТЕТРАХЛОРОКАДМИАТА
И ТЕТРАИОДОКАДМИАТА¹Белорусский государственный университет, Минск²Институт природопользования НАН Беларуси, Минск

Поступило 23.10.2013

За последних несколько десятков лет разработан целый ряд пленочных ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) на анионные комплексы металлов, которые лишены основных недостатков уже существующих катионселективных электродов. К важнейшим из них относятся электроды на роданидные комплексы цинка (II) и кобальта (II), цианидные комплексы золота (I, III) и серебра (I), а также галогенидные комплексы ртути (II), свинца (II), висмута (III), таллия (III), палладия (II), в том числе и кадмия (II), причем среди последних лучшие аналитические параметры наблюдаются у электродов на иодидные анионные комплексы. В настоящее время наиболее изученным пленочным ИСЭ на галогенидные комплексы кадмия является $[CdBr_4]^{2-}$ -селективный электрод (СЭ) [1; 2] на основе тринонилоктадециламмония тетрабромокадмиата, отличающийся низким пределом обнаружения (НПО), высокой селективностью и воспроизводимостью мембранного потенциала в течение времени, а также длительным временем эксплуатации. Кроме того, электрод обладает обратимым откликом на бромид ионы, что в аналитическом плане делает его перспективным для определения не только следовых количеств кадмия, но и бромид ионов. Данные же о функционировании кадмийхлоридного и кадмиййодидного СЭ носят отрывочный характер. Таким образом, в настоящей работе предложены кадмийгалогенидные электроды на основе высокогидрофобных комплексов $[CdCl_4]^{2-}$ и $[CdI_4]^{2-}$, исследованы характеристики электродов и показано негативное влияние молекулярной экстракции нейтральных комплексов кадмия на их функционирование.

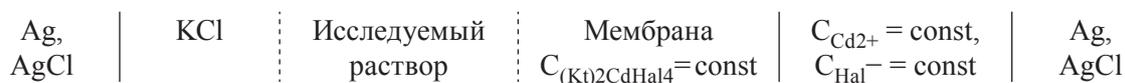
Экспериментальная часть. В работе использовали иодид калия, хлорид калия, 2-водный ацетат кадмия и аскорбиновую кислоту марок не ниже ч. д. а., поливинилхлорид (ПВХ) Fluka A. G., технический тетрагидрофуран (ТГФ), который очищали по методике [3]. В качестве пластификаторов мембран ИСЭ использовали: дибутил- (ДБФ), диоктил- (ДОФ) и дидецилфталаты (ДДФ), о-нитрофенилдециловый (о-НФДЭ) и о-нитрофенилоктиловый (о-НФОЭ) эфиры, а также α -бромнафталин (α -БН) марки ч. д. а. Контроль на содержание примесей кислотного характера в пластификаторах, ПВХ и ТГФ осуществляли по методикам [4; 5]. В качестве ионообменника использовали иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА), синтезированный путем ступенчатого алкилирования октадециламина иодистым нонилом по методике [6] и очищенный от примесей аминного характера в экстракционной системе вода–ацетонитрил–октан [7]. Содержание основного вещества и примесей аминов в образце ЧАС контролировали по методикам [8; 9] и по результатам анализа составили 98,5 % и не более 0,03 % соответственно.

Пленочные мембраны изготавливали по стандартной методике [10], с содержанием электродактивного вещества (ЭАВ) $1 \cdot 10^{-2}$ М. Из полученной пленки вырезали диски (3 шт.) диаметром 10–12 мм и приклеивали к цилиндрическим торцам поливинилхлоридных трубок с помощью клеевой композиции ПВХ в ТГФ (1 г ПВХ в 10 мл ТГФ). В качестве внутреннего раствора

сравнения для ИСЭ использовали раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ М ионов кадмия на фоне ионов лигандов: $6 \cdot 10^{-2}$ М Г-ионов с добавлением $1 \cdot 10^{-2}$ М аскорбиновой кислоты и 0,37 М СГ-ионов [2]. Перевод мембран в электродноактивную форму (ЭАФ) осуществляли путем их вымачивания во внутреннем растворе сравнения в течение 3 суток.

Калибровка электродов производилась следующим образом: в исходный раствор ацетата кадмия (0,3 М) погружали пару электродов и отмечали исходный потенциал. Последовательно разбавляли раствор фоновым раствором ионов лигандов (KI или KCl) в 2 раза, измеряя значение потенциала после каждого разбавления. Электродную функцию снимали до тех пор, пока она не выходила на плато (значения потенциала двух соседних измерений отличались менее чем на 2 мВ). Фоновые растворы ионов лигандов, содержащих $1 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$; 0,1; 0,3; 0,6; 1 М KI и KCl изготавливали путем растворения точных навесок ($\pm 0,0002$ г) их солей в дистиллированной воде. Дополнительно для предотвращения окисления Г-ионов в фоновые растворы KI вносили аскорбиновую кислоту ($1 \cdot 10^{-2}$ М). Исходные растворы ацетата кадмия (0,3 М) изготавливали растворением навески его кристаллогидрата, взятого с точностью ($\pm 0,0002$ г) соответствующим фоновым раствором KI или KCl.

Для измерения мембранных потенциалов (E) ИСЭ использовали электрохимическую ячейку с переносом при постоянной температуре 20 ± 5 °С.



Измерения производили на иономере лабораторном И-160.1МП при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ММ-5. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод марки ЭВЛ-1М3, заполненный 1 М раствором хлорида калия.

По результатам измерений строили электродные функции (ЭФ) – E от $-\lg C(\text{Cd}^{2+})_{\text{общ}}$. Нижний предел обнаружения (НПО) электрода рассчитывали как значение общей концентрации ионов кадмия, полученной проецированием на ось абсцисс точки пересечения экстраполированных линейных участков ЭФ, а значение наклона (крутизны) ЭФ – как тангенс угла, образующегося при пересечении экстраполированного линейного участка с осью абсцисс [11].

Результаты и их обсуждение. Графически полученные и статистически обработанные экспериментальные характеристики ИСЭ представлены в табл. 1 и на рис. 1 (n – количество опытов, P – доверительный интервал, равный 0,95).

Т а б л и ц а 1. Аналитические характеристики $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ (пластификатор – α -БН; $n = 6$, $P = 0,95$)

| Фон $[\text{Hal}^-]$, моль/л | Наклон, мВ | НПО $\cdot 10^6$, моль/л | Линейный интервал/потенциальная яма, моль/л | Наклон, мВ | НПО $\cdot 10^6$, моль/л | Линейный интервал/потенциальная яма, моль/л |
|-------------------------------|------------|---------------------------|--|---------------------------|---------------------------|--|
| | | | $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ | $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ | | |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 20 | $20,0 \pm 1,0$ | $2 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-3}$ | 27–28 | $0,90 \pm 0,01$ | $1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-3}$ |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | 24–25 | $11,0 \pm 1,0$ | $4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-2}$ | 30–31 | $1,0 \pm 0,1$ | $2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,1 | 25–26 | $7,7 \pm 0,4$ | $8 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-2}$ | 30–31 | $1,2 \pm 0,1$ | $2 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,3 | 26–27 | $5,1 \pm 0,2$ | $2 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-2}$ | 29 | $1,3 \pm 0,1$ | $2,5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ 0,1 |
| 0,6 | 27 | $4,9 \pm 0,3$ | $3 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-5}$ $9 \cdot 10^{-2}$ | 29 | $2,2 \pm 0,1$ | $1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-5}$ 0,3 |
| 1,0 | 27–28 | $5,8 \pm 0,2$ | $2 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-5}$ 0,2 | 29 | $8,5 \pm 0,1$ | $1,5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ 0,5 |
| 3,0 | 27–28 | $6,6 \pm 0,2$ | $8 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-5}$ 0,2 | – | – | – |

Анализ вида ЭФ (рис. 1) и аналитических характеристик СЭ (табл. 1) показал, что кадмиевые функции электродов имеют нернстовскую область чувствительности (линейный интервал) в широком интервале концентраций ионов кадмия. Ширина и смещение линейного интервала

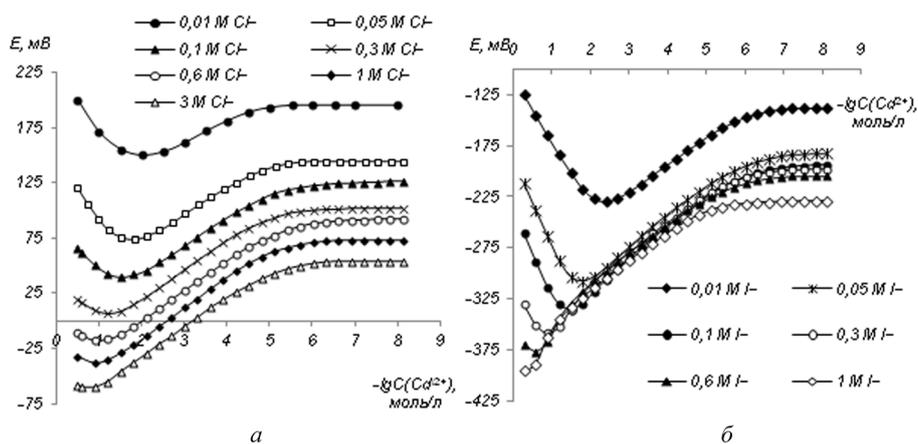


Рис. 1. Кадмиевые функции: *a* – $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ; *б* – $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ

в сторону высоких концентраций ионов кадмия зависит от концентрации ионов лигандов. Рост фона не однозначно влияет на ширину линейного интервала СЭ. Так, для $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ рост Cl^- -ионов приводит к увеличению ширины линейного интервала до практически постоянного значения, для $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ рост концентрации I^- -ионов, напротив, приводит как к увеличению, так и к уменьшению его ширины. Максимальный линейный интервал наблюдается для области 0,3–0,6 М фона I^- -ионов. В области низких концентраций ионов кадмия ($n \cdot 10^{-7}$ и ниже) все электроды утрачивают электродную функцию. Наклоны кадмиевых функций свидетельствуют о том, что ЭАФ СЭ является двухзарядный анионный комплекс кадмия, что в свою очередь не противоречит результатам анионообменной экстракции кадмия ЧАС из галогенидных сред [12]. Наличие «потенциальных ям» (минимумов ЭФ), положение которых смещается в сторону увеличения общей концентрации ионов кадмия при росте фона. НПО СЭ при росте фона лигандов проходит через минимум, который наблюдается при 0,3–0,6 М фоне Cl^- -ионов и при $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ М фоне I^- -ионов, что хорошо согласуется с имеющимися данными теоретических расчетов оптимальной (концентрация фона, при которой наблюдается минимальное значение НПО электрода) концентрации фона, приведенными в [2].

Теоретически все вышесказанное можно объяснить соответствующим изменением равновесных концентраций потенциалопределяющих $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов в зависимости от общей концентрации ионов кадмия в растворе (рис. 2). Расчет зависимостей представленных на рис. 2 осуществлялся в системе компьютерной алгебры (СКА) Mathematica 6.0 по уравнениям

$$b_1 = [\text{CdHal}^+] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-], \quad (1)$$

$$b_2 = [\text{CdHal}_2] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-]^2, \quad (2)$$

$$b_3 = [\text{CdHal}_3^-] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-]^3, \quad (3)$$

$$b_4 = [\text{CdHal}_4^{2-}] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-]^4, \quad (4)$$

$$b_5 = [\text{CdHal}_5^{3-}] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-]^5, \quad (5)$$

$$C_{\text{Cd}}^{\text{общ}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdHal}^+] + [\text{CdHal}_2] + [\text{CdHal}_3^-] + [\text{CdHal}_4^{2-}] + [\text{CdHal}_5^{3-}], \quad (6)$$

$$C_{\text{Hal}}^{\text{общ}} = [\text{Hal}^-] + [\text{CdHal}^+] + 2[\text{CdHal}_2] + 3[\text{CdHal}_3^-] + 4[\text{CdHal}_4^{2-}] + 5[\text{CdHal}_5^{3-}], \quad (7)$$

где b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 – полные константы устойчивости галогенидных комплексов кадмия [13]; $[\text{Cd}^{2+}], [\text{Hal}^-], [\text{CdHal}^+], [\text{CdHal}_2], [\text{CdHal}_3^-], [\text{CdHal}_4^{2-}], [\text{CdHal}_5^{3-}]$ – равновесные концентрации частиц, участвующих в процессе комплексообразования анионных комплексов кадмия в галогенидных растворах; $C_{\text{Cd}}^{\text{общ}}, C_{\text{Hal}}^{\text{общ}}$ – общие концентрации Cd^{2+} и Hal^- -ионов.

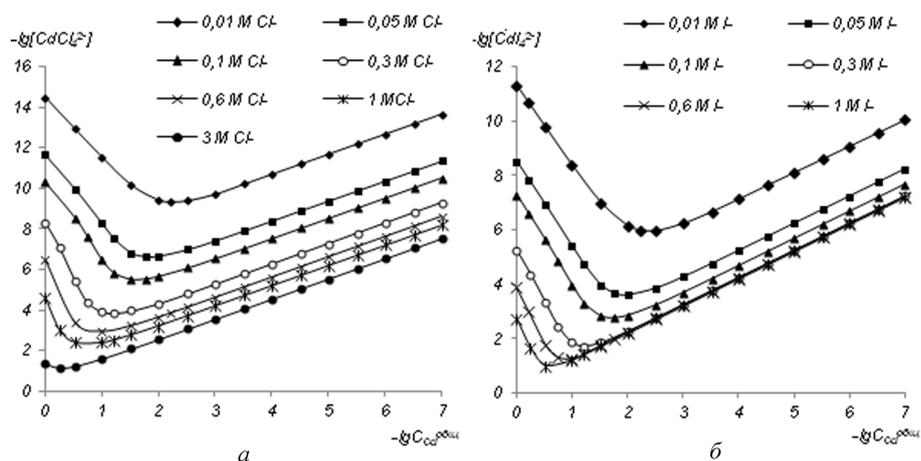


Рис. 2. Билогарифмические зависимости равновесных концентраций: *a* – $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -ионов; *б* – $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов от общей концентрации Cd^{2+} -ионов

Основное допущение при выводе уравнений (1)–(7) – равенство концентраций и активностей всех частиц.

На рис. 2 видно, что рост общей концентрации ионов кадмия в растворе приводит как к увеличению, так и к уменьшению равновесных концентраций потенциалоопределяющих $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов. Наблюдаемые минимумы соответствуют их максимальным концентрациям, а их расположение и смещение в область более высоких концентраций кадмия происходит непосредственно за счет роста фона. Следовательно, наличие «потенциальных ям» связано с нехваткой свободных ионов лигандов для увеличения концентрации $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов при общем росте кадмия. Увеличение же концентрации фона приводит к росту как концентрации $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -, так и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов, причем концентрация последних на несколько порядков выше. Следовательно, рост наклона (чувствительность СЭ), смещение мембранного потенциала в отрицательную область, падение НПО обусловлены ростом концентрации потенциалоопределяющих ионов. При концентрациях фона (0,3–1,0 М) рост концентрации $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов замедляется, достигая практически постоянного значения. Дальнейшее же падение мембранного потенциала может быть связано с мешающим влиянием несвязанных Γ -ионов. В свою очередь, с ростом этих, с одной стороны, комплексообразующих, а с другой стороны, конкурирующих ионов, которые так же как и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионы обладают высоким сродством к фазе мембраны, за счет большого размера и низкой плотности заряда, связан наблюдаемый рост НПО СЭ в области высоких концентраций ионов лигандов (табл. 1). Так как Γ -ионы более гидрофобны, чем Cl^- -ионы, то влияние роста фона на НПО должно усиливаться при переходе от хлорид к иодид ионам, что не противоречит экспериментальным результатам.

Концентрации ионов кадмия, при которых наблюдаются минимумы билогарифмической зависимости (рис. 2, *a*), хорошо согласуются с расположением «потенциальных ям» кадмиевых функций $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ (рис. 1, *a*). Однако, для $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ такой согласованности не наблюдается, кроме того, область низких фоновых концентраций ($5 \cdot 10^{-2}$ –0,1 М) характеризуется несколько аномальным наклоном в 30–31 мВ, который при дальнейшем росте фона падает до постоянного значения в 29 мВ. По-видимому, причиной данной несогласованности является рост концентрации других комплексных форм кадмия. Экстракция анионных комплексов кадмия может осуществляться как высшей ЧАС, так и пластификатором. Согласно имеющимся результатам по анионообменной экстракции галогенидных комплексов кадмия, которые были приведены и описаны в [12] кадмий экстрагируется ТНОДА из галогенидных растворов только в виде ионного ассоциата следующего состава $(\text{ТНОДА})_2\text{CdNaI}_4$. Следовательно, наиболее вероятной причиной видимых несоответствий является молекулярная экстракция нейтрального координационно ненасыщенного комплекса кадмия CdI_2 пластификатором за счет наличия в его структуре электронодонорных групп. На практике процесс молекулярной экстракции CdI_2 пластификатором может негативно отразиться на точности определения кадмия и НПО СЭ за счет сокращения общей

концентрации кадмия и соответственно $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов как в растворе, так и в фазе мембраны. Влияние молекулярной экстракции может быть также объяснено соответствующим изменением равновесной концентрации CdI_2 в зависимости от общей концентрации кадмия в растворе (рис. 3). Расчет равновесной концентрации CdI_2 осуществлялся по (1)–(7) в СКА Mathematica 6.0.

На рис. 3 видно, что независимо от концентрации фона при общем росте кадмия концентрация CdI_2 проходит через минимум (максимальная концентрация CdI_2 в растворе при фиксированном фоне) аналогично концентрации $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов. Расположение минимумов ЭФ и их смещение при росте фона соответствует более высоким концентрациям CdI_2 и находятся при более высоких концентрациях кадмия, чем это наблюдалось для $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов. Кроме того, значения экспериментально рассчитанных концентраций кадмия, при которых наблюдались «потенциальные ямы» (табл. 1) хорошо согласуются со значениями концентраций кадмия, для которых наблюдаются максимумы концентраций CdI_2 . Следовательно, расположение «потенциальных ям» экспериментальных ЭФ и их смещение при росте фона в область более высоких концентраций кадмия полностью определяется не максимальной концентрацией потенциалопределяющих $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов, а максимальной концентрацией CdI_2 .

Причиной наблюдаемого роста наклона экспериментальной кадмиевой функции $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ в области низких фоновых концентраций ($1 \cdot 10^{-2}$ – $0,1$ М) является преобладание концентрации CdI_2 над концентрацией потенциалопределяющих ионов (1–2 порядка). При более высоком фоне $0,3$ – $1,0$ М Γ -ионов концентрация CdI_2 стремительно падает в отличие от концентрации $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов, поэтому влияние экстракции в этой области должно быть минимальное, что подтверждается экспериментальными результатами.

В подтверждение сделанным выводам о влиянии нейтрального комплекса на функционирование $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ в настоящей работе было изучено влияние молекулярной экстракции на аналитические параметры $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ, пластифицированных другими соединениями (о-НФДЭ, о-НФОЭ, ДДФ, ДОФ, ДБФ). Обработанные экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Влияние природы пластификатора на НПО $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ на основе ТНОДА, ЭАВ = $1 \cdot 10^{-2}$ М ($n = 6$, $P = 0,95$)

| Фон $[\Gamma]$, моль/л | НПО $\cdot 10^6$, моль/л | | | | |
|------------------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | о-НФДЭ | о-НФОЭ | ДДФ | ДОФ | ДБФ |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | $1,1 \pm 0,1$ | $1,2 \pm 0,2$ | $1,3 \pm 0,1$ | $1,3 \pm 0,2$ | $1,4 \pm 0,1$ |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \pm 0,2$ | $1,3 \pm 0,1$ | $1,4 \pm 0,1$ | $1,4 \pm 0,2$ | $1,5 \pm 0,1$ |
| 0,1 | $1,3 \pm 0,1$ | $1,4 \pm 0,2$ | $1,5 \pm 0,2$ | $1,6 \pm 0,1$ | $1,7 \pm 0,1$ |
| 0,3 | $1,4 \pm 0,1$ | $1,4 \pm 0,3$ | $1,5 \pm 0,2$ | $1,6 \pm 0,1$ | $1,9 \pm 0,1$ |
| 0,6 | $2,4 \pm 0,2$ | $2,5 \pm 0,1$ | $2,7 \pm 0,2$ | $2,9 \pm 0,1$ | $3,0 \pm 0,2$ |
| 1,0 | $8,9 \pm 0,2$ | $9,6 \pm 0,2$ | $11,0 \pm 1,0$ | $12,0 \pm 2,0$ | $12,0 \pm 1,0$ |
| Фон $[\text{Cl}^-]$, моль/л | НПО $\cdot 10^6$, моль/л | | | | |
| | о-НФДЭ | о-НФОЭ | ДДФ | ДОФ | ДБФ |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | $22,0 \pm 2,0$ | $23,0 \pm 2,0$ | $25,0 \pm 2,0$ | $26,0 \pm 1,0$ | $27,0 \pm 2,0$ |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | $11,0 \pm 1,0$ | $14,0 \pm 1,0$ | $14,0 \pm 2,0$ | $15,0 \pm 1,0$ | $16,0 \pm 1,0$ |
| 0,1 | $8,1 \pm 0,2$ | $8,5 \pm 0,2$ | $9,7 \pm 0,1$ | $9,8 \pm 0,2$ | $11,0 \pm 1,0$ |
| 0,3 | $5,7 \pm 0,2$ | $6,0 \pm 0,1$ | $6,4 \pm 0,2$ | $6,8 \pm 0,2$ | $7,0 \pm 0,3$ |
| 0,6 | $5,2 \pm 0,2$ | $5,4 \pm 0,1$ | $6,0 \pm 0,1$ | $6,2 \pm 0,1$ | $6,4 \pm 0,1$ |
| 1,0 | $6,2 \pm 0,2$ | $6,4 \pm 0,3$ | $7,0 \pm 0,2$ | $7,2 \pm 0,2$ | $7,6 \pm 0,1$ |
| 3,0 | $7,2 \pm 0,2$ | $7,3 \pm 0,2$ | $7,9 \pm 0,3$ | $8,0 \pm 0,2$ | $8,5 \pm 0,1$ |

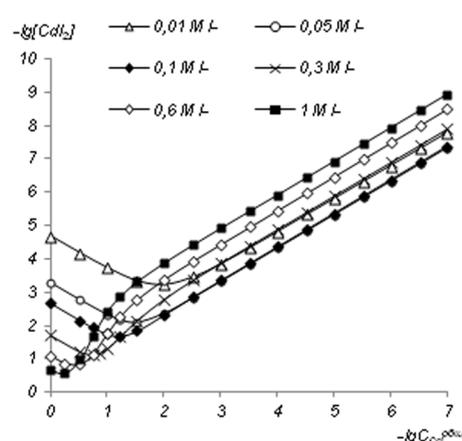


Рис. 3. Билогарифмическая зависимость равновесной концентрации $[\text{CdI}_2]$ от общей концентрации Cd^{2+} -ионов

Из табл. 2 видно, что в следующем ряду пластификаторов ДБФ > ДОФ ≥ ДДФ > о-НФОЭ ≥ о-НФДЭ > α-БН прослеживаются общие закономерности для всех аналитических характеристик $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ независимо от концентрации фона ионов лигандов. Наблюдается уменьшение наклона и рост как ширины линейного интервала, так и НПО. Так, для $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ в области максимального влияния молекулярной экстракции ($1 \cdot 10^{-2}$ –0,1 М Г-ионов) наклон падает от 37 до 31 мВ, значительно растёт ширина линейного интервала и НПО. В области же высоких концентраций фона (0,3–1,0 М Г-ионов) наклон практически постоянен и колеблется от 29 до 30 мВ, а рост ширины линейного интервала и НПО происходит менее стремительно. Расположение «потенциальных ям» не зависит от природы пластификатора. Для $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ изменения всех аналитических характеристик в ряду пластификаторов происходит не так заметно, что не противоречит сделанным в настоящей работе предположениям.

Заключение. Таким образом, в работе подробно изучен вид кадмиевой функции СЭ на хлоридные и иодидные комплексы кадмия в широком концентрационном диапазоне ионов лигандов. Обнаружено наличие «потенциальных ям» для кадмиевых функций при увеличении общей концентрации ионов кадмия, а также их смещение при увеличении фона ионов лигандов. Показано, что причиной наблюдаемых эффектов является снижение концентрации ЭАФ при возрастании общей концентрации ионов кадмия. Установлена причина двоякого поведения НПО при росте фона – уменьшение концентрации ЭАФ в фазе мембраны в связи с ростом концентрации свободных ионов лигандов. Обнаружено сильное влияние нейтрального иодидного комплекса кадмия на функционирование $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ. Изучено влияние природы пластификатора на электродные характеристики СЭ и осуществлен выбор наиболее инертного по отношению к CdNaI_2 пластификатора (α-БН) для дальнейшего изучения этих электродов.

Литература

1. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 2. С. 277–280.
2. Цвирко Г. А. Применение высших моно- и бис-четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического и ионометрического определения кадмия, висмута, свинца: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1993. С. 141.
3. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейла, Л. Д. Бергельсона; пер. с чешск. В. А. Вавера, Ц. А. Егорова, А. Н. Ушакова. М., 1966. С. 752.
4. Жилко В. В., Рахманько Е. М., Петров А. Ю. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 13–16.
5. Рахманько Е. М., Жилко В. В., Егоров В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 4. С. 32–35.
6. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 944.
7. Лецев С. М., Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М. // Докл. АН БССР. 1978. Т. 22, № 11. С. 1006–1009.
8. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 11. С. 2213–2217.
9. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Лецев С. М. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 11. С. 2244–2247.
10. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л., 1980. С. 240.
11. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / пер. с англ. А. Ф. Жукова и др.; под ред. О. М. Петрухина. М., 1985. С. 280.
12. Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 6. С. 1547–1550.
13. Турье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989. С. 448.

E. M. RAKHMANKO, N. N. SLEPTSOVA, A. R. TSYGANOV

megalania86@yandex.ru

CADMIUM FUNCTIONS OF FILM ION-SELECTIVE ELECTRODES BASED ON TRIANONIOCTADECYLAMMONIUM TETRACHLOROCADMIUM AND TETRAIODOCADMIUM

Summary

The potentiometric response characteristics of film selective electrodes based on trianonioctadecylammonium tetrachlorocadmium and tetraiodocadmium in a wide concentration range of ligand ions (from $1 \cdot 10^{-2}$ to 3 M) have been investigated. The influence of the plasticizer nature on functioning cadmium halide electrodes has been studied. It has been established that the membranes of electrodes plasticized of α-bromo naphthalene have the most suitable response characteristics.

УДК 544.77.051

*Т. В. ПЛИСКО, член-корреспондент А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ***СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ***Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск**Поступило 24.02.2014*

Введение. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой свернутые слои гексагонально соединенных атомов углерода. Они имеют диаметр от нескольких ангстрем до нескольких нм, а длина может достигать до 1 мм. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) состоят из нескольких вложенных одна в другую коаксиальных УНТ [1]. Одной из наиболее интересных областей применения УНТ является создание полимерных композиционных материалов. Практическое использование УНТ ограничено отсутствием эффективных и воспроизводимых методов равномерного диспергирования УНТ в различных растворителях и полимерных системах. Сложность диспергирования УНТ в большинстве растворителей связана с особенностями строения и близкодествующими силами взаимодействия между отдельными УНТ [2; 3].

Проведение химической модификации УНТ позволяет существенно повысить предел их диспергирования в различных растворителях, однако это сопряжено с применением агрессивных сред. Возможна так называемая нековалентная модификация УНТ (noncovalent modification), предполагающая использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) или других диспергирующих агентов, которые адсорбируются на поверхности УНТ [4].

Цель работы – изучение свойств дисперсий МУНТ с различными полимерными диспергирующими агентами в N,N-диметилацетамиде (ДМАА). Актуальность исследования заключается в том, что дисперсии МУНТ в таком распространенном растворителе для полимеров, как ДМАА, могут использоваться для получения различных композиционных материалов с добавками УНТ, в частности, полупроницаемых мембран [5]. Анализ литературы показал, что данные по получению дисперсий МУНТ в ДМАА при помощи полимерных диспергирующих агентов отсутствуют.

Материалы и методы исследования. МУНТ синтезированы в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси методом каталитического осаждения из газовой фазы (пропан-бутановая смесь) в кипящем слое [6]. Катализаторами являлись коллоидные частицы железа и никеля, нанесенные на частицы оксида алюминия размером 40–60 мкм. Диаметр полученных МУНТ составляет 12–20 нм, количество стенок 7–12.

В качестве диспергирующих агентов для МУНТ в ДМАА (BASF) использовали поли(этиленгликоли) (ПЭГ) с молекулярными массами (М) 400 г/моль (ПЭГ-400, BASF), 4000 г/моль (ПЭГ-4000, Merck) и 20000 г/моль (ПЭГ-20000, Sigma-Aldrich), поливинилпирролидоны (ПВП) с М 10000 и 40000 г/моль (ПВП К-15 и ПВП К-30 соответственно, Fluka) и триблоксополимеры поли(этиленгликоль) – поли(пропиленгликоль) (ППГ) – поли(этиленгликоль) с М 14600 г/моль (Synperonic F108, Fluka) и М 12600 г/моль (Pluronic F127, Sigma-Aldrich), этилендиамин тетраakis(этоксилат-блок-пропоксилат)тетрол с М 3600 г/моль (Tetronic 3600) и М 7200 г/моль (Tetronic 7200, Sigma-Aldrich).

Для приготовления дисперсии МУНТ в ДМАА предварительно готовили раствор диспергирующего агента в ДМАА с концентрацией 4,7–56,4 г/л, а затем вводили 2,35 г/л МУНТ и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне (Ultron, Польша, $\nu = 21$ кГц) в течение 5–180 мин. Затем дисперсию фильтровали через бумажный фильтр. Составы дисперсий и условия их получения приведены в таблице.

Концентрация и средний размер частиц в дисперсиях МУНТ.
Концентрация диспергирующего агента – 56,4 г/л. Исходная концентрация МУНТ – 2,35 г/л.
Время диспергирования – 90 мин

| Диспергирующий агент | Концентрация МУНТ, г/л | Средний размер частиц, нм | Степень диспергирования, % |
|----------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|
| ПВП К-30 | 0,7563 | 193 | 33,4 |
| ПВП К-15 | 0,3779 | 163 | 16,1 |
| Pluronic F127 | 0,0522 | 441 | 2,2 |
| Synperonic F108 | 0,0814 | 395 | 3,5 |
| Tetronic 3600 | 0,0843 | 231 | 3,6 |
| Tetronic 7200 | 0,0889 | 270 | 3,8 |
| ПЭГ-400 | 0,0566 | 237 | 2,4 |
| ПЭГ-4000 | 0,0541 | 294 | 2,3 |
| ПЭГ-20000 | 0,0495 | 1178 | 2,1 |

Средний размер частиц и распределение частиц по размерам в дисперсиях МУНТ определяли методом динамического светорассеяния (90Plus Particle Size Analyzer, Brookhaven Instr. Corp., США). Абсорбционные спектры дисперсий МУНТ в ДМАА регистрировали на спектрофотометре Metertech UV/VIS SP 8001 (США) в диапазоне длин волн 190–1100 нм.

Поверхностное натяжение растворов в ДМАА измерялось методом отрыва кольца на тензиометре Krüss Processor Tensiometer К100 (Германия) при $T = 20,0$ °С.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что все используемые полимеры потенциально пригодны для образования дисперсий МУНТ в ДМАА. Дисперсии имеют окраску от светло-желтой до черной (рис. 1) в зависимости от степени диспергирования МУНТ и устойчивы при хранении более 2 месяцев. Визуально заметных агрегатов МУНТ в дисперсиях не наблюдается. В случае ПЭГ-20000 кинетическая устойчивость дисперсий не превышала 4 сут., что связано с нестабильностью раствора ПЭГ-20000 в ДМАА. Дисперсии с ПВП К-30 и К-15 имеют интенсивную черную окраску, что свидетельствует о более высокой концентрации МУНТ (рис. 1, а, б).

Установлено, что использованные полимеры не проявляют поверхностно-активных свойств в ДМАА, о чем свидетельствует отсутствие изменений поверхностного натяжения их растворов по сравнению с чистым растворителем.

На рис. 2 представлены спектры МУНТ в растворах различных диспергирующих агентов, полученные вычитанием из спектра дисперсии спектра растворителя (ДМАА + полимер). Исходные дисперсии (таблица) разбавляли ДМАА в соотношении 1 : 2, а в случае ПВП К-30 – 1 : 30. Из литературы известно, что при высокой степени диспергирования и изоляции индивидуальных УНТ в *N*-метил-2-пирролидоне и ДМАА наблюдается наличие хорошо разрешенных пиков в области 350–1400 нм [7–9]. В случае исследуемых систем оптическая плотность дисперсий МУНТ во всем диапазоне длин волн повышается по сравнению со спектрами растворов полимеров в ДМАА. Отсутствие пиков на адсорбционном спектре свидетельствует скорее об образовании дисперсии агрегатов МУНТ, а не индивидуальных МУНТ.

Для определения истинной концентрации МУНТ в дисперсии после фильтрования, измерены коэффициенты абсорбции (α) МУНТ в растворах полимеров. Для определения α были приготовлены эквипонцентрированные растворы полимеров в ДМАА (56,4 г/л) с различным содержанием МУНТ (0,0045–0,1600 г/л). Время обработки ультразвуком составляло 180 мин. Приготовленные дисперсии МУНТ известной концентрации разбавляли раствором полимера в ДМАА для построения калибровочного графика. После разбавления растворы повторно обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Коэффициент абсорбции α_λ находили по углу наклона зависимости отношения оптической плотности (D_λ) к длине оптического пути (l) от концентрации МУНТ для четырех длин волн (450, 500, 550 и 700 нм).



Рис. 1. Дисперсии МУНТ в ДМАА: а – К-30; б – К-15; в – Tetronic 7200; г – Pluronic F127; д – Synperonic F108

Значения α_λ для немодифицированных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в ДМАА по литературным данным составляют 2380–3120 л/г·м [9]. Значения α_λ МУНТ в исследуемых дисперсиях значительно ниже и находятся в диапазоне 780–960 л/г·м. Это обусловлено тем, что коэффициент абсорбции и степень диспергирования УНТ существенно зависят от вида образца (МУНТ или ОУНТ), распределения УНТ по размерам, наличия примесей и катализаторов, а также свойств растворителя.

Концентрацию МУНТ в дисперсиях вычисляли для каждой из четырех длин волн (450, 500, 550, 700 нм) и усредняли. Вычисленные концентрации МУНТ, а также степень их диспергирования приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, наибольшая степень диспергирования МУНТ (33,4 и 16,1 %) и наименьший размер частиц (193 и 163 нм) характерны для ПВП К-30 и К-15.

Для остальных диспергирующих агентов концентрация МУНТ на порядок ниже (0,0495–0,0889 г/л) при степени диспергирования 2,1–3,8 %, а размер частиц существенно выше (231–1178 нм).

Существенная разница в степени диспергирования МУНТ связана, вероятно, с различными механизмами диспергирования и стабилизации МУНТ в ДМАА для ПВП и остальных полимеров. Существует два подхода для описания нековалентного взаимодействия полимера с УНТ: модель обертывания полимером (“polymer wrapping” model) [2; 3] и модель свободной адсорбции (“loose adsorption” model) [10; 11]. Для ПВП характерно π - π -взаимодействие неподеленных электронных пар атомов азота с сопряженной системой поверхности МУНТ, что приводит к спиральному обертыванию цепью ПВП индивидуальных МУНТ или небольших агрегатов МУНТ и образованию супрамолекулярного комплекса МУНТ с полимером [2; 3]. Причина высокой диспергирующей способности ПВП связана, по-видимому, с высокой плотностью расположения электронодонорных атомов азота вдоль цепи полимера. Таким образом, достигается высокая плотность центров π - π -связывания между полимером и поверхностью МУНТ. Поскольку остальные диспергирующие агенты не имеют таких электронодонорных центров, стабилизация происходит по модели свободной адсорбции, предполагающей образование цилиндрических мицелл, ядром которых является индивидуальная УНТ или пучок из нескольких УНТ [10; 11]. Причина низкой диспергирующей способности Pluronic F127, Synperonic F108, Tetronic 3600 и Tetronic 7200 для МУНТ в ДМАА по сравнению с водными системами, вероятно, связана с тем, что при используемых концентрациях в ДМАА мицеллообразования блоксополимеров не происходит. Полярные амидные растворители (формамид, N-метилацетамид, ДМАА, N,N-диметилформамид) являются лучшими растворителями как для звеньев ПЭГ, так и для звеньев ППГ и в целом для блоксополимера, чем вода, что приводит к увеличению на 2–3 порядка критической концентрации мицеллообразования при нормальных условиях по сравнению с водными растворами [12; 13].

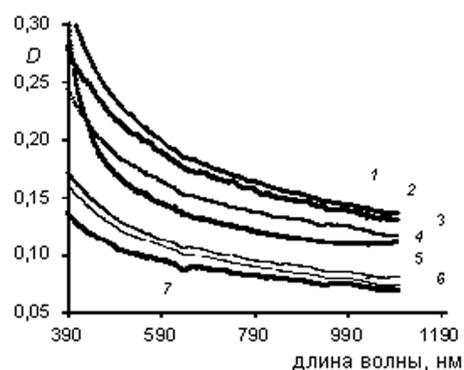


Рис. 2. Абсорбционные спектры дисперсий МУНТ в ДМАА с различными диспергирующими агентами: 1 – Tetronic 7200; 2 – Tetronic 3600; 3 – Synperonic F108; 4 – К-30; 5 – ПЭГ-400; 6 – ПЭГ-4000; 7 – Pluronic F127

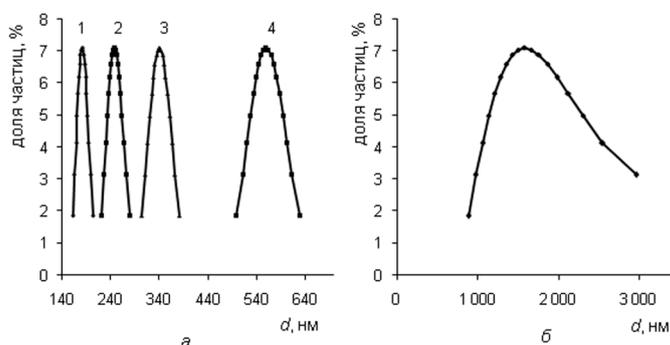


Рис. 3. Диаграммы распределения частиц по размерам в дисперсиях МУНТ: а – различные диспергирующие агенты: 1 – К-15; 2 – ПЭГ-400; 3 – Tetronic 7200; 4 – Pluronic F127; б – ПЭГ-20000

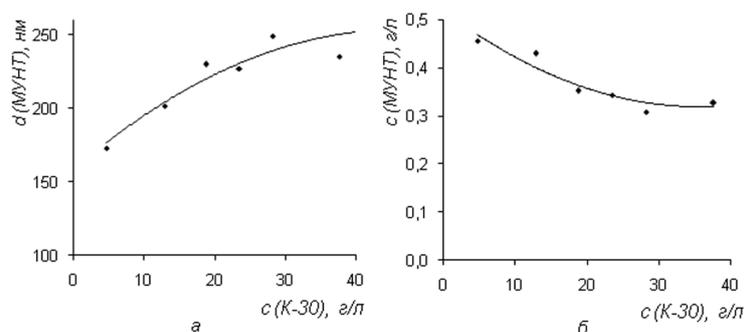


Рис. 4. Зависимость размера частиц (а) и концентрации МУНТ (б) в дисперсии МУНТ в ДМАА от концентрации диспергирующего агента К-30

Анализ распределения размеров частиц в дисперсиях МУНТ показал, что все системы практически монодисперсны (рис. 3, а), за исключением дисперсии с ПЭГ-20000, которая отличается высоким индексом полидисперсности (рис. 3, б).

В результате исследования зависимости размера частиц и концентрации МУНТ в дисперсиях от содержания диспергирующего агента на примере ПВП К-30 установлено, что с увеличением концентрации полимера в диапазоне 4,7–37,6 г/л размер частиц возрастает (рис. 4, а), а концентрация МУНТ уменьшается (рис. 4, б). Предполагается, что это связано с увеличением вязкости дисперсионной среды. Распределение частиц по размерам при всех концентрациях ПВП К-30 характеризуется высокой степенью монодисперсности.

Таким образом, размер частиц и степень диспергирования МУНТ в ДМАА зависят от природы и молекулярной массы полимерного диспергирующего агента, а также качества растворителя по отношению к диспергирующему агенту. Установлено, что диспергирование МУНТ в ДМАА наиболее целесообразно проводить с использованием ПВП К-30. При этом достигается наименьший размер частиц и максимальная степень диспергирования МУНТ по сравнению с другими изученными полимерами.

Литература

1. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты. М., 2011.
2. Hildin J. et al. // J. of Dispersion Science and Technology. 2003. Vol. 24, N 1. P. 1–41.
3. Sang Won Kim et al. // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 3–33.
4. Peng Liu // European Polymer J. 2005. Vol. 41. P. 2693–2703.
5. Mansourpanah Y., Madaeni S. S., Rahimpour A. // Desalination. 2011. Vol. 277. P. 171–177.
6. Бородуля В. А., Рабинович О. С., Свириденко А. И. // Современные перспективные материалы / под ред. В. В. Клубовича. Витебск, 2011. С. 86–116.
7. Hasan T. et al. // Physica E. 2008. Vol. 40. P. 2414–2418.
8. Hasan T. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 12594–12602.
9. Landi B. J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 17089–17095.
10. Nativ-Roth E. et al. // Macromolecules. 2007. Vol. 40. P. 3676–3685.
11. Shvartzman-Cohen R. et al. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 4625–4632.
12. Alexandridis P., Yang L. // Macromolecules. 2000. Vol. 33, N 9. P. 3382–3391.
13. Yang L., Alexandridis P. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 4819–4829.

T. V. PLISKO, A. V. BILDYUKEVICH

sumire-san@tut.by

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE DISPERSIONS OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES IN N,N-DIMETHYLACETAMIDE

Summary

The structure and properties of the dispersions of multi-walled carbon nanotubes in N,N-dimethylacetamide with different polymer dispersive agents: polyvinylpyrrolidone, poly(ethylene glycol), triblock copolymers poly(ethylene glycol)–poly(propylene glycol)–poly(ethylene glycol), ethylenediamine tetrakis(ethoxylate–block–propoxylate) tetrol of different molecular weights were studied. Polyvinylpyrrolidone was found to have the best dispersive capacity. It was shown that the dispersion degree and the particle size of the multi-walled carbon nanotubes in N,N-dimethylacetamide depend on the chemical nature and molecular weight of the dispersive agent and the thermodynamic solvent quality in relation to the dispersive agent.

УДК 546.922:541.49+547.796.1

Т. В. СЕРЕБРЯНСКАЯ, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ, И. М. ГРИГОРЬЕВА, академик О. А. ИВАШКЕВИЧ

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИСКАРБОКСИЛАТОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛАМИНаучно-исследовательский институт
физико-химических проблем БГУ, Минск

Поступило 24.03.2014

Введение. Комплексные соединения переходных металлов с полиазотсодержащими гетероциклами, в частности, производными тетразола, привлекают все большее внимание исследователей в области медицинской и бионеорганической химии. Недавние исследования, проведенные группой Komeda и др., показали, что биядерные тетразолатные комплексы платины являются перспективными противоопухолевыми агентами, превосходящими свои пиразолатные аналоги по антипролиферативной активности и проявляющими низкую по сравнению с цисплатином токсичность *in vivo* [1; 2]. В результате проведенных нами ранее исследований было показано, что комплексы хлорида платины (II) с N-замещенными 5-аминотетразолами также сочетают высокую антипролиферативную активность *in vitro* с низкой острой токсичностью *in vivo* [3; 4]. Однако существенным их недостатком, препятствующим дальнейшему исследованию в качестве противоопухолевых средств, является низкая растворимость в воде.

Известно, что замещение хлорид-ионов в составе аналогов цисплатина на остатки дикарбоновых кислот, например, 1,1-циклобутандикарбоксилат или оксалат, является одним из эффективных подходов, позволяющих увеличить растворимость модифицированных комплексов в водных и биологических средах. Кроме того, за счет эффекта хелатирования такая модификация способствует снижению скорости гидролитической активации получаемых комплексов и таким образом понижает их нефро- и нейротоксичность [5], о чем свидетельствует успех платиновых препаратов второго и третьего поколения.

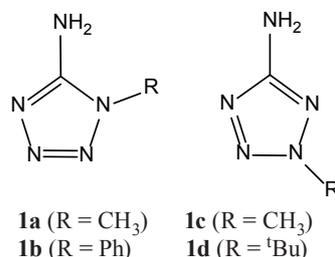
Цель работы – разработка методов синтеза и получение дикарбоксилатоккомплексов платины с N-замещенными 5-аминотетразолами, исследование их физико-химических свойств и антипролиферативной активности *in vitro*.

Материалы и методы исследования. Исходные тетразолы **1a–1d** синтезировали по описанным методикам. 5-Амино-1-метилтетразол (**1a**) и 5-амино-2-метилтетразол (**1c**) получали метилированием 5-аминотетразола метилйодидом в основной среде [6], 5-амино-2-*трет*-бутилтетразол – алкилированием 5-аминотетразола *трет*-бутанолом в кислой среде [7], 5-амино-1-фенилтетразол (**1b**) синтезировали из 1-фенилтетразола по методике [8]. Оксалат серебра (I) и бисоксалатоплатинат (II) калия получены соответственно взаимодействием нитрата серебра или тетрахлоридоплатината калия с оксалатом калия в воде. *цис*-Дихлоридокомплексы платины (II) *цис*-[PtL₂Cl₂] (L = **1a–1d**) синтезировали по методике [4], *цис*-дийодидокомплексы платины (II) *цис*-[PtL₂I₂] (L = **1b, 1d**) – взаимодействием тетрахлоридоплатината калия с 6 эквивалентами иодида калия и 2 эквивалентами соответствующего тетразола в водно-этанольной среде. Дикарбоксилатоккомплексы платины получали из дихлоридо- и дийодидозамещенных предшественников путем обменного взаимодействия с оксалатом калия или серебра, а также малонатом калия или янтарной кислотой.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 600 при рабочих частотах 600 МГц (¹H) и 150 МГц (¹³C), в качестве растворителя использовали (CD₃)₂SO или CD₃CN. ИК

спектры в области частот 4000–400 см⁻¹ снимали на спектрометре IR Thermo Avatar 330 фирмы Nicolet в кюветах из SiC. Определение антипролиферативной активности *in vitro* проводили по методике [9]. Внутриклеточное содержание платины в образцах измеряли методом атомной абсорбционной спектроскопии высокого разрешения на спектрометре с непрерывным источником излучения (contra AA 700, Analytik Jena AG) при 265 нм в соответствии с методикой [10].

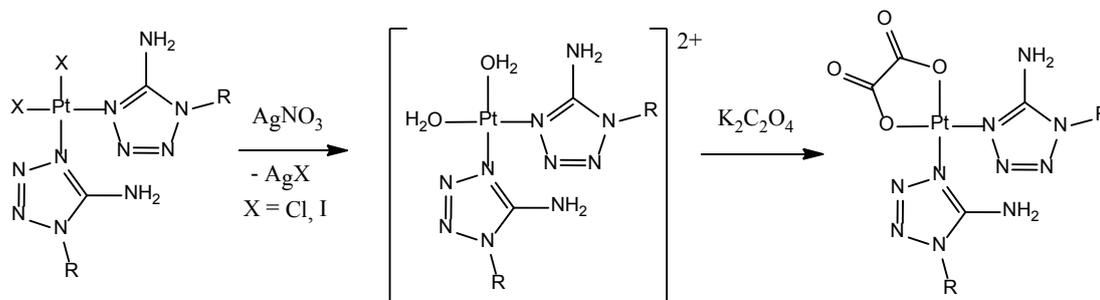
Результаты и их обсуждение. Среди N-замещенных тетразолов в качестве лигандов для получения дикарбоксилатоккомплексов платины (II) были выбраны 1- и 2-замещенные 5-аминотетразолы **1a–1d**:



Выбор именно этих производных тетразола был продиктован высокой цитотоксической активностью полученных ранее тетразолсодержащих аналогов цисплатина на основе 2-*трет*-бутил- и 1-фенил-5-аминотетразолов [4]. В качестве уходящих групп были выбраны остатки простейших дикарбоновых кислот: щавелевой, малоновой и янтарной.

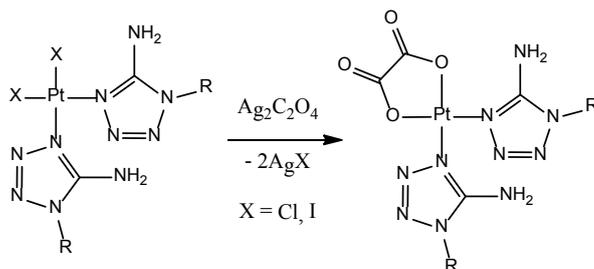
В литературе описано два основных метода получения дикарбоксилатоккомплексов платины с азотсодержащими основаниями. Наиболее распространенным является получение дикарбоксилатоккомплексов из их дигалогенидозамещенных аналогов PtL₂X₂, (L – азотсодержащий лиганд, X – галогенид-анион), в качестве которых, как правило, используются дихлоридо- или диiodидо-производные. В этом случае синтез *цис*-дикарбоксилатоккомплексов платины (II) требует осаждения галогенид-ионов с помощью солей серебра (I) с последующей их заменой на остаток дикарбоновой кислоты. Данная операция может проводиться либо в одну, либо в две стадии. При двустадийном проведении данного процесса для осаждения галогенид-ионов используется нитрат серебра, после чего к фильтрату, полученному после отделения осадка галогенида серебра (I), добавляют раствор дикарбоксилата щелочного металла [11]:

схема 1

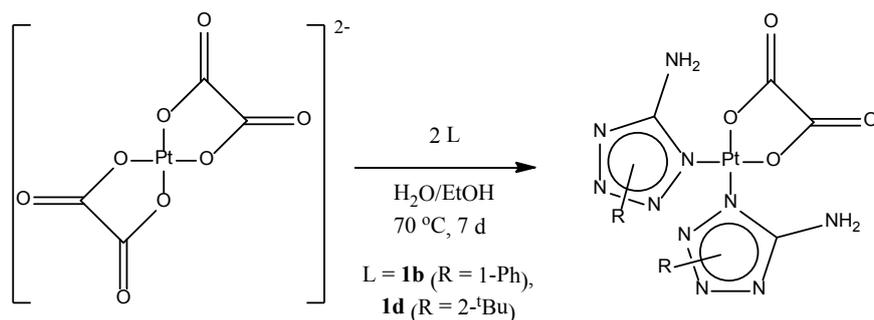


Одностадийный подход предполагает получение соли дикарбоксилата серебра (I), добавление которой к раствору либо суспензии соответствующего дигалогенидокомплекса платины (II) позволяет осуществить замену галогенид-ионов на дикарбоксилатный лиганд в одну стадию [12]:

схема 2



Альтернативный метод получения дикарбоксилатокомплексов платины с азотсодержащими основаниями заключается в непосредственном взаимодействии азотсодержащего производного с бискарбоксилатокомплексом платины [13]:



Поскольку синтез тетразолсодержащих бискарбоксилатокомплексов платины (II) ранее никогда не проводился, нами с целью выявления наиболее эффективного подхода была изучена применимость всех вышеуказанных методов. В результате установлено, что применение двухстадийного подхода (схема 1, $X = \text{Cl}$) позволяет осуществить синтез тетразолсодержащих *цис*-дикарбоксилатокомплексов платины (II) с выходом 25–50 %. Оксалато-, малонато- и сукцинатакомплексы платины (II) с N-замещенными производными 5-аминотетразола **1a** и **1c** выделены в виде мелкокристаллических порошков серовато- или желтовато-белого цвета, состав и свойства которых были изучены методом рентгенофазового анализа, а также ИК спектроскопии. В то же время применение данной методики для получения аналогичных комплексов с тетразолами **1b** и **1d** оказалось менее успешным. В случае 5-аминотетразола **1d** получаемый оксалатокomплекс сильно загрязнен побочными продуктами реакции, включая соли серебра. Существенно более чистый оксалатокomплекс платины с 5-аминотетразолом **1d** удалось выделить при использовании одностадийного подхода (схема 2, $X = \text{Cl}$). В случае 5-амино-1-фенилтетразола (**1b**) использование в качестве исходного реагента дихлоридного комплекса платины для получения дикарбоксилатокомплексов платины (II) оказалось неэффективным, поскольку в данном случае добавление нитрата серебра на первой стадии не приводит к осаждению хлорид-ионов в виде хлорида серебра. Вероятно, это связано с тем, что произведение растворимости хлорида серебра выше такового для исходного тетразолсодержащего комплекса платины.

С целью преодоления данной проблемы, нами была изучена возможность использования соответствующих дийодидокомплексов платины *цис*- $[\text{PtL}_2\text{I}_2]$ (L – 1- или 2-замещенный 5-аминотетразол), что позволяет на первой стадии процесса проводить осаждение йодида серебра, произведение растворимости которого на 7 порядков ниже такового для его хлоридного аналога. Синтез дикарбоксилатных комплексов платины из дийодидных комплексов проводился как в одну стадию с участием свежеприготовленного оксалата серебра (схема 2, $X = \text{I}$), так и в условиях двухстадийного подхода с последовательным осаждением йодида серебра с помощью нитрата серебра и последующим взаимодействием полученного после отделения осадка фильтрата с оксалатом калия (схема 1, $X = \text{I}$). В первом случае в связи с низкой растворимостью всех участников реакции в воде реакцию проводили в смеси воды с этанолом 1 : 2. В случае двухстадийного подхода в качестве растворителя для проведения стадии осаждения были изучены вода, этанол, ацетон, а также их смеси различного состава. Наилучшие результаты были получены при использовании одностадийного подхода. Тем не менее, выход полученных комплексов составил не более 10 %. Возможной причиной указанных затруднений в применении данных методик для получения тетразолсодержащих дикарбоксилатокомплексов платины является образование побочных продуктов вследствие взаимодействия ионов серебра с тетразолсодержащими лигандами, препятствующее проведению стадии осаждения галогенид-ионов.

Поскольку методы, основанные на стадии осаждения галогенидов серебра, оказались малоэффективными, нами была также изучена возможность получения дикарбоксилатокомплексов платины прямым замещением дикарбоксилатного лиганда. Необходимый для осуществления данной реакции бисоксалатоплатинат калия был синтезирован взаимодействием тетрахлоридо-

платинита калия с избытком оксалата калия. Реакцию проводили в течение 4 суток при 70 °С. Бисоксалатоплатинат калия был выделен в виде зеленовато-желтых игольчатых кристаллов в результате перекристаллизации полученного осадка из воды.

Взаимодействие бисоксалатоплатината калия с N-замещенными тетразолами **1b** и **1d** (схема 3) проводили в водно-спиртовой среде при 65–70 °С в течение недели. Выделенные продукты были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.

Полученные тетразолсодержащие дикарбоксилаток комплексы платины представляют собой кристаллические либо аморфные порошки, ограниченно растворимые в воде и спиртах (за исключением комплекса *цис*-Pt(**1d**)₂C₂O₄, который хорошо растворим во всех полярных органических растворителях), хорошо растворимые в диполярных апротонных растворителях, устойчивые при нагревании до 70 °С в водном растворе и до 150 °С в твердой фазе. Спектральные характеристики синтезированных комплексов были изучены методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Отнесение полос поглощения в ИК спектрах дикарбоксилаток комплексов платины с N-замещенными тетразолами **1a–1d** были выполнены с использованием ранее опубликованных данных по интерпретации спектров их хлоридзамещенных аналогов [4]. В отличие от последних, в спектрах дикарбоксилаток комплексов платины в области 1650–1750 см⁻¹ наблюдаются интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям карбоксильной группы, что подтверждает замещение хлорид-ионов на оксалат-анион.

Согласно данным ¹H ЯМР спектроскопии, замещение хлорид ионов в составе комплексов платины с N-замещенными тетразолами на оксалат-анион приводит к еще большему дезэкранированию протонов заместителей в тетразольном цикле по сравнению со спектром некоординированного лиганда.

В ¹³C ЯМР-спектре оксалаток комплекса платины с 1-фенил-5-аминотетразолом сигнал С(5)-атома углерода тетразольного цикла (155,2 м. д.) наблюдается также в более слабом поле по сравнению со спектром его хлоридзамещенного аналога (154,3 м. д.). Наличие в составе полученного комплекса оксалатогруппы подтверждается появлением в ¹³C ЯМР спектре сигнала карбоксильного атома углерода при 165,6 м. д.

Определение антипролиферативной активности синтезированных комплексов в отношении двух линий опухолевых клеток человека проводилось колориметрически с использованием в качестве красителя кристаллического фиолетового по ранее описанной методике [9]. В качестве контроля использовали цисплатин и хлорсодержащие аналоги, а именно *цис*-Pt(**1b**)₂Cl₂ и *цис*-Pt(**1d**)₂Cl₂. Рассчитанные величины цитотоксической активности, выраженные в виде концентрации 50 %-ного ингибирования пролиферации клеток (ИК₅₀), приведены в таблице.

Как следует из представленных в таблице данных, активность полученных тетразолсодержащих оксалаток комплексов платины сопоставима с таковой для их хлорид-замещенных аналогов

**Антипролиферативная активность комплексов платины (II)
в отношении линий опухолевых клеток человека HT-29 и MDA-MB-231**

| Комплекс | ИК ₅₀ , мкМ | | |
|---|------------------------|------------|----------|
| | HT-29 | MDA-MB-231 | HeLa [4] |
| <i>цис</i> -Pt(1a) ₂ C ₂ O ₄ | >100 | – | – |
| <i>цис</i> -Pt(1b) ₂ C ₂ O ₄ | 12,7 ± 0,1 | 20,8 | – |
| <i>цис</i> -Pt(1d) ₂ C ₂ O ₄ | 16,1 ± 0,2 | 17,3 ± 1,2 | – |
| <i>цис</i> -Pt(1a) ₂ (CH ₂ C ₂ O ₄) | >100 | – | – |
| <i>цис</i> -Pt(1a) ₂ (C ₂ H ₄ C ₂ O ₄) | >100 | – | – |
| <i>цис</i> -Pt(1b) ₂ Cl ₂ | 12,0 ± 2,0 | 10,5 | 16,0 |
| <i>цис</i> -Pt(1d) ₂ Cl ₂ | 17,6 | 13,7 | 59,0 |
| Цисплатин | 7,0 [14] | 10,0 | 8,0 |

Примечание. Здесь и далее: ИК₅₀ – концентрация комплекса, вызывающая 50 %-ное ингибирование пролиферации клеток данной клеточной линии; HT-29 – клеточная линия карциномы кишечника человека; MDA-MB-231 – клеточная линия карциномы грудной железы человека; HeLa – клеточная линия карциномы шейки матки человека.

и уступает активности цисплатина приблизительно в 2 раза. Следует отметить, что сохранение активности комплексов платины при замене уходящей группы с хлорид-ионов на дикарбоксилат-анион является достаточно редким явлением, поскольку известно, что подобная замена сопровождается замедлением процесса активации комплекса платины путем гидролиза и, например, при переходе от цисплатина к карбоплатину приводит к падению активности практически на порядок [15]. Согласно представленным данным, антипролиферативная активность полученных тетразолсодержащих дикарбоксилаток комплексов платины не зависит от природы уходящей группы, но увеличивается при увеличении размера гидрофобных заместителей в тетразольном цикле, что согласуется с ранее полученными данными по цитотоксической активности дихлоридо-комплексов платины (II) с N-замещенными тетразолами.

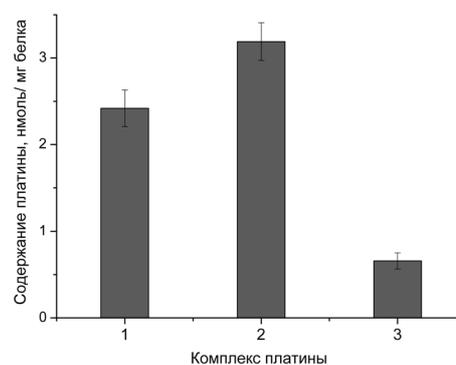
С целью проверки предположения о том, что цитотоксическая активность дикарбоксилаток комплексов платины непосредственно связана с их липофильностью, в настоящей работе предпринято экспериментальное определение внутриклеточного содержания дикарбоксилаток комплексов платины *цис*-Pt(**1a**)₂C₂O₄, *цис*-Pt(**1b**)₂C₂O₄ и *цис*-Pt(**1d**)₂C₂O₄, поглощаемых клетками карциномы кишечника человека HT-29. Определение проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения по ранее описанной методике [10]. Полученные результаты представлены на рисунке в виде содержания платины в единице клеточной биомассы. Согласно данным, представленным на рисунке, комплексы *цис*-Pt(**1b**)₂C₂O₄ и *цис*-Pt(**1d**)₂C₂O₄ поглощаются клеткой в достаточно большом количестве, что согласуется с полученными данными о высокой липофильности данных соединений. В то же время для комплекса *цис*-Pt(**1a**)₂C₂O₄ наблюдается существенно более низкая внутриклеточная концентрация платины, что, по всей вероятности, и является причиной низкой антипролиферативной активности, проявляемой данным соединением и его аналогами *цис*-Pt(**1a**)₂(CH₂C₂O₄) и *цис*-Pt(**1a**)₂(C₂H₄C₂O₄), содержащими в качестве уходящей группы остатки малоновой и янтарной кислот.

Заключение. Разработаны эффективные методы получения тетразолсодержащих дикарбоксилаток комплексов платины, с помощью которых синтезированы оксалато-, малонато- и сукцинаток комплексы платины (II) с 1-*R*- и 2-*R*-5-аминотетразолами (*R* = 1-CH₃, 2-CH₃, 1-C₆H₅, 2-*t*-C₄H₉), представляющие собой аналоги третьего поколения платиновых противоопухолевых препаратов. В результате исследования физико-химических свойств полученных комплексов показано, что они обладают достаточной устойчивостью в растворе для проведения исследований их биологической активности. В результате экспериментального определения антипролиферативной активности и внутриклеточной концентрации исследуемых комплексов показано, что увеличение гидрофобности входящих в состав тетразольного лиганда заместителей сопровождается увеличением липофильности комплексов и их внутриклеточной концентрации, что и приводит к росту их цитотоксической активности, и выявлено два соединения-лидера, а именно оксалаток комплексы платины с 5-амино-1-фенил- и 5-амино-2-*трет*-бутилтетразолами *цис*-конфигурации, обладающие наилучшим сочетанием антипролиферативной активности, липофильности и растворимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект X12-084.

Литература

1. Komeda S., Takayama H., Suzuki T. et al. // *Metallomics*. 2013. Vol. 5. P. 461–468.
2. Uemura M., Suzuki T., Nishio K. et al. // *Metallomics*. 2012. Vol. 4. P. 686–692.
3. Voitekovich S. V., Serebryanskaya T. V., Lyakhov A. S. et al. // *Polyhedron*. 2009. Vol. 28. P. 3614–3620.
4. Serebryanskaya T. V., Yung T., Bogdanov A. A. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2013. Vol. 120. P. 44–53.
5. Pasetto L. M., D'Andrea M. R., Brandes A. A. et al. // *Critical Rev. Oncology/Hematology*. 2006. Vol. 60. P. 59–75.



Внутриклеточное содержание платины после инкубирования клеток опухолевой линии HT-29 в присутствии 15 мкМ растворов оксалаток комплексов платины *цис*-Pt(**1b**)₂C₂O₄ (1), *цис*-Pt(**1d**)₂C₂O₄ (2) и *цис*-Pt(**1a**)₂C₂O₄ (3) в течение 6 ч

6. Scheffler H., You Y., Ott I. // Polyhedron. 2010. Vol. 29. P. 66–69.
7. Ott I., Scheffler H., Gust R. // Chem. Med. Chem. 2007. Vol. 2. P. 702–707.
8. Ronald A. H., William G. F. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76, N 3. P. 923–926.
9. Voitekhovich S. V., Gaponik P. N., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. P. 8721–8725.
10. Vorobyov A. N., Gaponik P. N., Petrov P. T., Ivashkevich O. A. // Synthesis. 2006. P. 1307–1312.
11. Abramkin S. A., Jungwirth U., Valiahdı S. M. et al. // J. Med. Chem. 2010. Vol. 53. P. 7356–7364.
12. Liu W., Chen X., Ye Q. et al. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. P. 5324–5326.
13. Štarha P., Trávníček Z., Popa I. // J. Inorg. Biochem. 2010. Vol. 104. P. 639–647.
14. Schäfer S., Ott I., Gust R., Sheldrick W. S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 3034–3046.
15. Knox R. J., Friedlos F., Lydall D. A., Roberts J. J. // Cancer Res. 1986. Vol. 46. P. 1972–1979.

T. V. SEREBRYANSKAYA, Y. V. GRIGORIEV, I. M. GRIGORIEVA, O. A. IVASHKEVICH

azole@bsu.by

SYNTHESIS, PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND CYTOTOXIC ACTIVITY OF BISCAROXYLATE COMPLEXES OF PLATINUM (II) WITH N-SUBSTITUTED 5-AMINOTETRAZOLES

Summary

Effective methods for preparation of tetrazole-containing biscarboxylate complexes of platinum (II) were developed and novel oxalate, malonate and succinate platinum (II) complexes with 1-*R*- and 2-*R*-5-aminotetrazoles ($R = 1\text{-CH}_3, 2\text{-CH}_3, 1\text{-C}_6\text{H}_5, 2\text{-t-C}_4\text{H}_9$), analogues of third-generation antitumor platinum drugs were prepared. Studies of the obtained complexes showed their stability in solution, which is sufficient for biological studies. Cell proliferation tests and bioanalytical studies showed that increasing the hydrophobicity of substituents at the tetrazole heteroring leads to an increase in the intracellular concentration of complexes followed by a growth of their cytotoxic activity. Two platinum oxalate complexes with 5-amino-1-phenyl- and 5-amino-2-tert-butyltetrazoles having *cis*-configuration were chosen as leader compounds featuring the best combination of the antiproliferative activity, lipophilicity, and solubility.

УДК 547.914.4

Т. С. ХЛЕБНИКОВА, Ю. А. ПИВЕНЬ, академик Ф. А. ЛАХВИЧ

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОТ РЯДА ЛУПАНА С ПРОИЗВОДНЫМИ 6,7-ДИГИДРО-1*H*-ИНДАЗОЛ-4(5*H*)-ОНОВ

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск

Поступило 05.05.2014

Природные продукты, т. е. химические вещества, продуцируемые живыми организмами, такими как бактерии, грибки, морские организмы, высшие растения, животные, играют важную роль в разработке эффективных лекарственных препаратов, особенно для лечения инфекций и опухолей [1]. Гибридизация биоактивных природных и синтетических соединений представляет один из наиболее плодотворных подходов для дизайна новых биологически активных структур, поскольку биологическая активность таких гибридов (часто называемых также конъюгатами) превышает активность исходных веществ [2; 3]. Одним из наиболее активно исследуемых в этом плане классов природных продуктов являются тритерпеноиды. Семейство пентациклических тритерпеноидов включает вторичные метаболиты растений, выделяемые из плодов, листьев и коры высших растений [4]. Основным источником тритерпеноидов лупанового ряда, бетулина, бетулиновой кислоты, лупеола и других, является кора березы, в которой содержание указанных метаболитов составляет до 30 %.

Благодаря широкому профилю биологической активности, доступности из растительных источников и низкой токсичности тритерпеноиды ряда лупана и их производные представляют значительный потенциал для создания на их основе противоопухолевых, противовирусных, анти-ВИЧ, гепатопротекторных, противовоспалительных и других лекарственных препаратов [5]. Интересные результаты были получены для конъюгатов тритерпеноидов лупанового ряда с аминокислотами, производными α -токоферола и другими природными биомолекулами [6; 7]. Поэтому несомненной является актуальность разработки новых подходов для химической модификации пентациклических тритерпеноидов и синтеза эффективных биологически активных соединений на их основе.

Производные индазола и других пиразолсодержащих конденсированных систем привлекают внимание своей биологической активностью [8; 9]. Индазолы обладают противоопухолевой, гербицидной, противотуберкулезной, противовирусной, противовоспалительной, анальгетической, жаропонижающей активностью и другими видами физиологического действия. Введение атомов фтора или фторалкильных групп в ароматическое кольцо или гетероциклическую систему является в настоящее время широко распространенной практикой модификации биологической активности соединений различных классов, в том числе и природных соединений [10]. В настоящее время интенсивно развиваются методы синтеза фторалкилсодержащих полифункциональных гетероциклических структур как потенциальных лекарственных препаратов и средств защиты растений [11]. Недавно нами был разработан эффективный одностадийный синтез полифторалкилсодержащих 6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-онов [12; 13], что обеспечило доступность таких соединений и позволило провести дальнейшие исследования их реакционной способности.

С учетом выше сказанного, введение в конъюгат с бетулиновой (**1**) или бетулиновой (**2**) кислотами фармакофорных фрагментов 6,7-дигидро-1(*H*)-индазол-4(5*H*)-онов представляется перспективным для расширения терапевтического действия и повышения эффективности исходных тритерпеноидов.

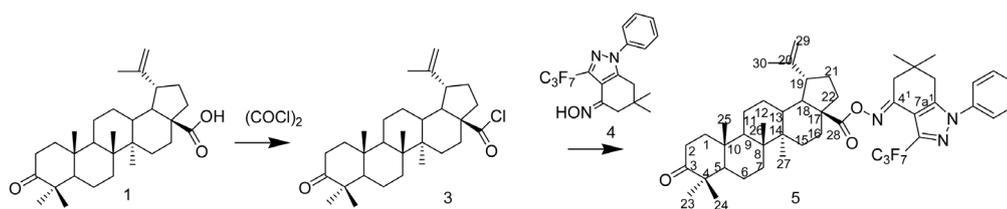


Рис. 1. Синтез конъюгата бетулоновой кислоты

Для введения индазолонового фрагмента в структуру конъюгата пентациклических тритерпеновых кислот ряда лупана нами разработаны два подхода. Для получения конъюгатов бетулоновой кислоты использован подход с введением оксиминного линкера, что достигается ацилированием оксима 1-арил-3-(перфторалкил)-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-онов хлорангидридом бетулоновой кислоты (3). Подход продемонстрирован на примере оксима 6,6-диметил-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-она (4) (рис. 1).

Путем кипячения 6,6-диметил-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-она с 4-кратным избытком гидроксиламина солянокислого в пиридине с выходом 95 % получен оксим (4), ацилирование которого хлорангидридом бетулоновой кислоты (3) в присутствии пиридина в бензоле при комнатной температуре приводило к образованию конъюгата бетулоновой кислоты (5) по положению С-28 с выходом 48 %. Хлорангидрид (3) получен при обработке бетулоновой кислоты (1) избытком хлористого оксалила в абсолютном бензоле при комнатной температуре [14].

Для получения конъюгатов бетулиновой кислоты предложен подход с введением амидного линкера, включающий ацилирование 7-амино-3-перфторалкил-1-арил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-онов хлорангидридом бетулиновой кислоты. Подход продемонстрирован на примере 7-амино-6,6-диметил-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-она (7) (рис. 2).

Кипячение бетулиновой кислоты (2) с 4-кратным избытком хлористого оксалила в абсолютном бензоле в течение 3 ч приводило к образованию хлорангидрида 3-О-(2-хлоро-2-оксоацетил) бетулиновой кислоты (6). При перемешивании эквивалентных количеств 7-амино-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-она (7) и хлорангидрида (6) в бензоле в присутствии пиридина при комнатной температуре в течение 3 ч получен с выходом 56 % конъюгат бетулиновой кислоты (8) по положению С-3, представляющий смесь диастереомеров. Аминопроизводное (7) синтезировано путем каталитического восстановления 7-азидо-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-она водородом в присутствии 10 % палладия на угле в смеси этанол/тетрагидрофуран с выходом 71 %.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектрах ^1H ЯМР соединений (5), (8) наблюдаются резонансные сигналы протонов метильных, метиленовых и метиновых групп фрагментов структур бетулоновой кислоты и 3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-

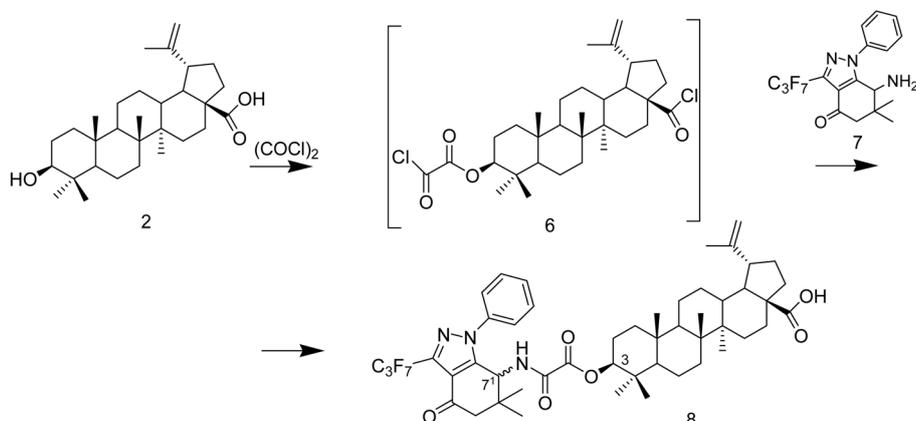


Рис. 2. Синтез конъюгата бетулиновой кислоты

индазол-4(5*H*)-она в соответствующих областях. Наличие смеси диастереомеров в конъюгате бетулиновой кислоты (**8**) приводит к удвоению дублета сигналов протона при (C-7a¹) и NH в спектре ¹H ЯМР. ИК спектр конъюгата бетулоновой кислоты (**5**) характеризуется наличием полос поглощения карбонила при C-28 (1755 см⁻¹), свободного карбонила при C-3 (1705 см⁻¹) и групп C=N (1640 и 1620 см⁻¹). В спектре ¹³C ЯМР соединения (**5**) сигналы атомов углерода карбонильной группы (C-3 и C-28) и сигналы атомов углерода групп C=N (C-4¹) и (C-7a¹) наблюдаются при 218,4; 172,0; 154,8 и 150,6 м. д. соответственно. В масс-спектрах соединения (**5**) и (**8**) регистрируются пики m/z: 860 [M+1]⁺ и 933 [M]⁺ соответственно. В спектрах ЯМР ¹⁹F конъюгатов (**5**) и (**8**), содержащих перфторпропильную группу, проявляются сигналы атомов фтора приблизительно при δ -80,3 (CF₃), -108,6 (CF₂), -125,2 (CF₂) м. д. и δ -80,4 (CF₃), -109,5 (CF₂), -125,2 (CF₂) м. д. соответственно.

Таким образом, разработаны и реализованы подходы к синтезу конъюгатов пентациклических тритерпеновых кислот ряда лупана с производными 6,7-дигидро-(1*H*)-индазол-4(5*H*)-онов, позволяющие вводить в структуру тритерпеноидов фармакофорные фрагменты фторалкилсодержащих индазолонов. По данной схеме нами получен ряд соединений, синтез, структура и биологическая активность которых будет рассмотрена в отдельном сообщении.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ¹H, ¹⁹F и ¹³C получали на спектрометре AVANCE 500 фирмы Брукер-Биоспин с рабочей частотой 500,13, 470,59 и 125,77 МГц для ядер ¹H, ¹⁹F и ¹³C соответственно с использованием 5-миллиметрового датчика (QNP) с Z-градиентом. Спектры записывали при температуре образца 293 К для растворов в CDCl₃, в качестве внутреннего стандарта использовали сигнал TMS для ЯМР ¹H и остаточный сигнал хлороформа (77,16 м. д.) для ЯМР ¹³C спектров, в качестве внешнего стандарта использовали сигнал α,α,α-трифтортолуола при δ -63 м. д. для ЯМР ¹⁹F спектров. ИК спектры записывали на приборе Bomem Michelson 100 в таблетках KBr. Температуры плавления определяли на блоке Voetius. Элементный анализ выполняли на CHNS-O анализаторе Eurovector EA3000. Масс-спектры регистрировали на комплексе ВЭЖХ Accela с масс-детектором LCO-Fleet (трехмерная ионная ловушка) в режиме химической ионизации при атмосферном давлении. Протекание реакций и чистоту продуктов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (этилацетат/гексан). 6,6-Диметил-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-он и 7-азидо-6,6-диметил-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-он синтезированы по методикам, приведенным в [15].

Методика получения оксима 6,6-диметил-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-она (4). К раствору 0,30 г (0,74 ммоль) в 10 пиридина прибавили 0,20 г (2,9 ммоль) гидроксилamina солянокислого. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 3 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в 80 мл охлажденной 18 %-ной соляной кислоты. Экстрагировали хлороформом (5 × 20 мл), органический слой отделяли и сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя при пониженном давлении получали 0,29 г продукта (**4**) в виде бесцветных кристаллов. Выход 94 %. Т. пл. 161–164 °С. ИК (KBr): ν 1600, 1635. ЯМР: ¹H δ 1,07 (6H, с, 2CH₃); 2,67 (2H, с, CH₂); 2,71 (2H, с, CH₂); 7,44–7,54 (5H, м, H_{аром}). ¹³C δ 28,3; 32,4; 36,1; 37,0; 108,9 (т. м, ¹J_{C,F} = 266 Гц, CF₃CF₂CF₂); 112,6 (т. т, ¹J_{C,F} = 255 Гц, ²J_{C,F} = 32, CF₃CF₂CF₂); 113,2; 118,0 (к. т, ¹J_{C,F} = 288 Гц, ²J_{C,F} = 34 Гц, CF₃); 124,2; 128,8; 129,4; 137,0 (т, ²J_{C,F} = 29 Гц); 138,1; 144,3 (C-4); 148,9 (C-7a). ¹⁹F δ -80,2 (3F, м), -108,5 (2F, м), -125,3 (2F, м). Найдено, %: С 51,10; Н 3,83; N 9,95. C₁₈H₁₆F₇N₃O. Вычислено, %: С 51,07; Н 3,81; N 9,93.

Методика получения конъюгата бетулоновой кислоты (5). К раствору 0,10 г (0,24 ммоль) оксима (**4**) в 10 мл бензола прибавляли 0,1 мл пиридина и далее по каплям раствор 0,11 г (0,24 ммоль) хлорангидрида бетулоновой кислоты (**3**) в 15 мл бензола. Реакционную смесь кипятили 20 ч, охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали 10 %-ным раствором соляной кислоты (3 × 10 мл) и водой (1 × 10 мл). Органическую фракцию сушили над сульфатом магния, фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток очищали на хроматографической колонке (элюирование смесью петролейный эфир–этилацетат). После удаления растворителей получали 0,07 г продукта (**5**) в виде белого порошка. Выход 35 %. Т. пл. 156–160 °С. ИК (KBr): 1600, 1620, 1640, 1705, 1755. ЯМР: ¹H δ 0,79–2,53 (24H, м, CH, CH₂); 0,92 (3H, с, CH₃); 0,97 (3H, с, CH₃); 1,00 (3H, с, CH₃); 1,01 (3H, с, CH₃); 1,06 (3H, с, CH₃); 1,08 (3H, с, CH₃); 1,09 (3H, с, CH₃);

1,71 (3H, с, CH₃); 2,64 (1H, д, АВ система, ²J = 16,3 Гц, CH₂); 2,69 (1H, д, АВ система, ²J = 16,3 Гц, CH₂); 2,70 (2H, с, CH₂); 3,10–3,16 (1H, м, H-19); 4,62 (1H, уш. с, H_{винил}); 4,75 (1H, уш. с, H_{винил}); 7,45–7,55 (5H, м, H_{аром}). ¹³C δ 14,8; 15,7; 16,1; 19,6; 19,8; 21,2; 21,5; 25,7; 26,7; 28,4; 28,5; 29,9; 30,7; 32,5; 33,0; 33,8; 34,3; 36,9; 37,0; 37,2; 38,5; 39,8; 40,8; 42,6; 46,9; 49,9; 50,1; 55,2; 56,7; 108,9 (т. м, ¹J_{C,F} = 266 Гц, CF₃CF₂CF₂); 112,6 (т. т, ¹J_{C,F} = 255 Гц, ²J_{C,F} = 32 Гц, CF₃CF₂CF₂); 109,8; 112,5; 118,0 (к. т, ¹J_{C,F} = 288 Гц, ²J_{C,F} = 34 Гц, CF₃); 124,3; 129,1; 129,7; 137,0 (т, ²J_{C,F} = 29 Гц); 138,1; 145,2; 150,6 (С-7a¹); 154,8; 172,0; 218,4. ¹⁹F δ –80,3 (3F, м), –108,6 (2F, м), –125,2 (2F, м). Масс-спектр, m/z: 860 [M+1]⁺. Найдено, %: С 67,01; Н 7,02; N 4,85. C₄₈H₆₀F₇N₃O₃. Вычислено, %: С 67,04; Н 7,03; N 4,89.

Методика получения хлорангирида 3-О-(2-хлоро-2-оксоацетил)бетулиновой кислоты (6). К раствору 0,20 г (0,4 ммоль) бетулиновой кислоты (2) в 10 мл бензола прибавляли 1 мл хлористого оксалила. Реакционную смесь кипятили 3 ч, удаляли растворитель при пониженном давлении, получая продукт (6) с количественным выходом в виде желтоватого порошка, который использовали без дополнительной очистки на следующей стадии.

Методика получения 7-амино-6,6-диметил-3-(перфторпропил)-1-фенил-6,7-дигидро-1H-индазол-4(5H)-она (7). К раствору 0,45 г (1 ммоль) 7-азидо-3-перфторпропил-1-фенил-6,7-дигидро-1H-индазол-4(5H)-она в 15 мл этанола и 5 мл тетрагидрофурана прибавили 0,036 г 10 %-ного Pd/C (8 % от массы азиды). В реакционную смесь пропускали водород в течение 4 ч. Отфильтровывали катализатор, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали на хроматографической колонке (элюирование смесью петролейный эфир–этилацетат), получая 0,30 г продукта в виде бесцветного порошка. Выход 71 %. Т. пл. 103–106 °С. ИК (KBr): ν 1500, 1690. ЯМР: ¹H δ 1,01 (3H, с, CH₃); 1,14 (3H, с, CH₃); 1,47 (2H, уш. с, NH₂); 2,30; 2,76 (2H, д, ²J = 16,9 Гц, CH₂); 3,75 (1H, с, CH); 7,54 (3H, м, H_{аром}); 7,81 (2H, м, H_{аром}). ¹³C δ 25,2; 26,2; 38,9; 47,5; 53,1; 108,9 (т. м, ¹J_{C,F} = 266 Гц, CF₃CF₂CF₂); 112,6 (т. т, ¹J_{C,F} = 255 Гц, ²J_{C,F} = 32 Гц, CF₃CF₂CF₂); 116,6; 118,0 (к. т, ¹J_{C,F} = 288 Гц, ²J_{C,F} = 34 Гц, CF₃); 124,8; 126,6; 129,6; 138,1; 138,9 (т, ²J_{C,F} = 30 Гц); 153,2; 189,0. ¹⁹F δ –80,4 (3F, м), –109,4 (2F, м), –125,8 (2F, м). Найдено, %: С 51,04; Н 3,80; N 9,90. C₁₈H₁₆F₇N₃O. Вычислено, %: С 51,07; Н 3,81; N 9,93.

Методика получения конъюгата бетулиновой кислоты (8). К раствору 0,047 г (0,11 ммоль) амина (7) в 4 мл бензола прибавляли 0,1 мл пиридина и далее по каплям раствор 0,05 г (0,11 ммоль) хлорангирида (6) в 5 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, промывали 10 %-ным раствором соляной кислоты (3 × 3 мл), насыщенным раствором хлористого натрия (1 × 3 мл). Сушили органическую фракцию над сульфатом магния, фильтровали, растворитель удаляли, остаток очищали на хроматографической колонке (элюирование смесью петролейный эфир–этилацетат), получая 0,05 г продукта (8) в виде белого порошка. Выход 56 %. Т. пл. 175–179 °С. ИК (KBr): ν 1640, 1700 (уш), 1760. ЯМР: ¹H δ 0,68–2,37 (51H, м, CH, CH₂, CH₃); 2,56–2,65 (2H, м, H-13, H-16); 3,00 (1H, м, H-19); 4,44–4,49 (1H, м, H-3); 4,61 (1H, уш. с, H_{винил}); 4,74 (1H, уш. с, H_{винил}); 5,40; 5,41 (1H, 2д, ³J = 10,2 Гц, H-7⁺); 7,00; 7,03 (1H, 2д, ³J = 10,2 Гц, NH); 7,38–7,49 (5H, м, H_{аром}). ¹⁹F δ –80,4 (3F, м), –109,5 (2F, м), –125,7 (2F, м). ¹³C δ 14,6; 16,0; 16,1; 16,2; 16,4; 16,5; 18,1; 19,4; 20,9; 22,7; 23,4; 25,4; 26,7; 26,8; 28,0; 28,1; 29,7; 30,5; 32,1; 34,2; 37,0; 37,1; 38,1; 38,2; 38,3; 40,4; 40,7; 42,5; 46,9; 49,2; 50,4; 51,1; 51,2; 51,3; 55,3; 56,3; 85,3; 85,4; 108,9 (т. м, ¹J_{C,F} = 266 Гц, CF₃CF₂CF₂); 112,6 (т. т, ¹J_{C,F} = 255 Гц, ²J_{C,F} = 32 Гц, CF₃CF₂CF₂); 109,8; 118,0 (к. т, ¹J_{C,F} = 288 Гц, ²J_{C,F} = 34 Гц, CF₃); 118,4; 125,1; 129,5; 129,6; 130,0; 130,1; 137,6; 139,3 (т, ²J_{C,F} = 29 Гц); 147,9; 150,3; 156,1; 156,2; 159,2; 159,3; 181,1; 187,8. Масс-спектр, m/z: 933 [M]⁺. Найдено, %: С 64,33; Н 6,70; N 9,90. C₅₀H₆₂F₇N₃O₆. Вычислено, %: С 64,29; Н 6,69; N 9,87.

Литература

1. Newman D. J., Cragg G. M. // J. Nat. Prod. 2007. Vol. 70, N 3. P. 461–477.
2. Decker M. // Curr. Med. Chem. 2011. Vol. 18, N 10. P. 1464–1475.
3. Tietze L. F., Bell H. P., Chandrasekhar S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Vol. 42, N 10. P. 3996–4028.
4. Jager S., Trojan H., Kopp T. et al. // Molecules. 2009. Vol. 14, N 6. P. 2016–2031.
5. Толстикова Т. Г., Сорокина И. В., Толстиков Г. А. и др. // Биооргани. хим. 2006. Т. 32, № 1. С. 42–55.
6. Флехтер О. Б., Бореко Е. И., Нигматуллина Л. Р. и др. // Биооргани. хим. 2006. Т. 30, № 1. С. 89–98.

7. Спивак А. Ю., Халитова Р. Р., Бельский Ю. П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 12. С. 2164–2174.
8. Thangadurai A., Mini M., Wakode S. et al. // Med. Chem. Res. 2012. Vol. 21, N 7. P. 1509–1523.
9. Cerecetto H., Gerge A., Gonzáles M. et al. // Mini-Rev. Med. Chem. 2005. Vol. 5, N 10. P. 869–878.
10. Kirsch P. Modern Fluoroorganic Chemistry. Weinheim, 2004.
11. Fluorinated heterocyclic compounds: synthesis, chemistry and applications / ed. V. A. Petrov. New Jersey, 2009.
12. Хлебникова Т. С., Исакова В. Г., Лахвич Ф. А. // Докл. НАН Беларуси. 2007. Т. 51, № 6. С. 55–58.
13. Хлебникова Т. С., Исакова В. Г., Барановский А. В., Лахвич Ф. А. // ЖОХ. 2008. Т. 78, № 10. С. 1718–1723.
14. Петренко Н. И., Еланцева Н. В., Петухова В. З. и др. // ХПС. 2002. Т. 38, № 4. С. 276–283.
15. Хлебникова Т. С., Пивень Ю. А., Барановский А. В., Лахвич Ф. А. // ЖОрХ. 2012. Т. 48, № 3. С. 414–421.

T. S. KHLEBNICOVA, Yu. A. PIVEN, F. A. LAKHVICH

khlebnicova@iboch.bas-net.by

SYNTHESIS OF CONJUGATES OF PENTACYCLIC TRITERPENE ACIDS OF LUPANE GROUP WITH 6,7-DIHYDRO-1H-INDAZOL-4(5H)-ONE DERIVATIVES

Summary

Approaches to a synthesis of new conjugates of betulonic and betulinic acids with 6,7-dihydro-1H-indazol-4(5H)-one derivatives had been developed and realized. Conjugate of betulonic acid was obtained via the acylation of 1-aryl-3-perfluoroalkyl-6,7-dihydro-1H-indazol-4(5H)-one oxime with betulonic chloride. The synthesis of conjugate of betulinic acid was accomplished via the acylation of 7-amino-1-aryl-3-perfluoroalkyl-6,7-dihydro-1H-indazol-4(5H)-one with 3-O-(2-chloro-2-oxoacetyl)betulinic chloride.

БИОЛОГИЯ

УДК 575.174.015.3

*В. С. ПАНКРАТОВ¹, Е. И. КУШНЕРЕВИЧ², Л. Ю. ЧЕБОТАРЕВ³, Э. МЕЦПАЛУ²,
член-корреспондент О. Г. ДАВЫДЕНКО¹*

**ФОРМИРОВАНИЕ ПУЛА МИТОХОНДРИАЛЬНОЙ ДНК БЕЛОРУССКИХ ТАТАР:
ДАЛЬНИЕ МИГРАЦИИ И СМЕШЕНИЕ ГЕНОФОНДОВ**¹Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, Минск²Эстонский Биоцентр, Тарту³Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 26.05.2014

Введение. Белорусские татары – народ с необычной историей и культурой. Однако не только культурные черты, но и популяционно-генетические особенности белорусских татар представляют собой научный интерес. Так, будучи потомками выходцев из Золотой Орды [1], белорусские татары могут послужить дополнительным источником информации для более полного понимания миграционных процессов на территории Великой Степи в период, предшествовавший распаду Золотой Орды. Кроме того, учитывая их совместное проживание с белорусами, поляками и литовцами на протяжении более чем шести столетий, интересным представляется вопрос о взаимном генетическом влиянии белорусских татар, с одной стороны, и названных выше народов – с другой. В частности, согласно историческим данным, часть предков белорусских татар мигрировала на территорию Великого Княжества Литовского (ВКЛ) целыми семьями, но известны также случаи браков между мужчинами-татарами и женщинами-белорусками [1]. При этом потомки таких браков, в большинстве случаев, идентифицировали себя как татары. Однако насколько сильно такой поток генов повлиял на генофонд белорусских татар, и имело ли место обратное влияние, не известно. Исследования других этнических групп, по своему происхождению также связанных с населением Золотой Орды, например, волжских татар и ногайцев [2; 3], показали, что в их генофонде присутствуют компоненты, в частности, гаплогруппы митохондриальной ДНК (мтДНК), характерные как для азиатских, так и для европейских популяций, однако соотношение данных компонентов у этих народов и их субэтносов различно. Проведенное нами ранее изучение белорусских татар по маркерам Y-хромосомы также указывает на смешанное происхождение их генофонда по отцовской линии [4].

Цель работы – изучение генофонда популяции белорусских татар по маркерам мтДНК. Исследование данного локуса исключительно по материнской линии делает возможным изучение демографических процессов, затронувших только женскую часть популяции, что, в нашем случае, позволяет оценить участие женщин в миграциях, приведших к поселению предков белорусских татар на территории современной Беларуси, а также об интенсивности и направленности потока генов по женской линии между белорусскими татарами и хозяйской популяцией.

Материалы и методы исследований. В рамках данного исследования собран 91 образец соскоба буккального эпителия людей, идентифицирующих себя как белорусские татары. Сбор материала осуществлен на основании информированного согласия участников исследования. После проверки анкетных данных и исключения из выборки родственников и тех людей, чьи предки во втором поколении по прямой женской линии не являются белорусскими татарами, для выделения ДНК и дальнейшего анализа выбрано 79 образцов. Выделение тотальной ДНК осуществлялось путем лизиса с протеиназой К с последующей фенол-хлороформной экстракцией.

Для выбранных образцов проведено секвенирование гипервариабельного сегмента 1 (ГВС1), а также генотипирование информативных позиций в ГВС2 и кодирующем регионе мтДНК. Генотипирование осуществлялось либо путем прямого секвенирования, либо путем рестрикционного анализа. При определении гаплогрупп использовалась последняя версия филогении мтДНК – *phylotree.org mtDNAtree build 16 (19 Feb 2014)*. В качестве референсной последовательности при обозначении замен использовалась *RSRS – Reconstructed Sapiens Reference Sequence* (реконструированная референсная последовательность Человека разумного). Для 10 образцов белорусских татар было проведено полное секвенирование митохондриального генома. Для 19 образцов мтДНК белорусов [5], относящихся к гаплогруппам *H5*, *H6*, *H11a*, *U4* и *K1*, было проведено генотипирование дополнительных полиморфизмов, определяющих субгаплогруппы *H5a1*, *H6a1a4*, *H11a1*, *U4b3* и *K1c1* соответственно.

Результаты и их обсуждение. Филогения гаплогрупп мтДНК и их частоты у белорусских татар приведены на рис. 1. В выборке белорусских татар выявлено 33 гаплотипа ГВС1, относящиеся к 18 различным гаплогруппам. Гаплогруппы мтДНК, обнаруженные в генофонде белорусских татар, по своему географическому распространению могут быть условно разделены на Восточно-Евразийские и Западно-Евразийские [6]. К первому типу относятся различные вариан-

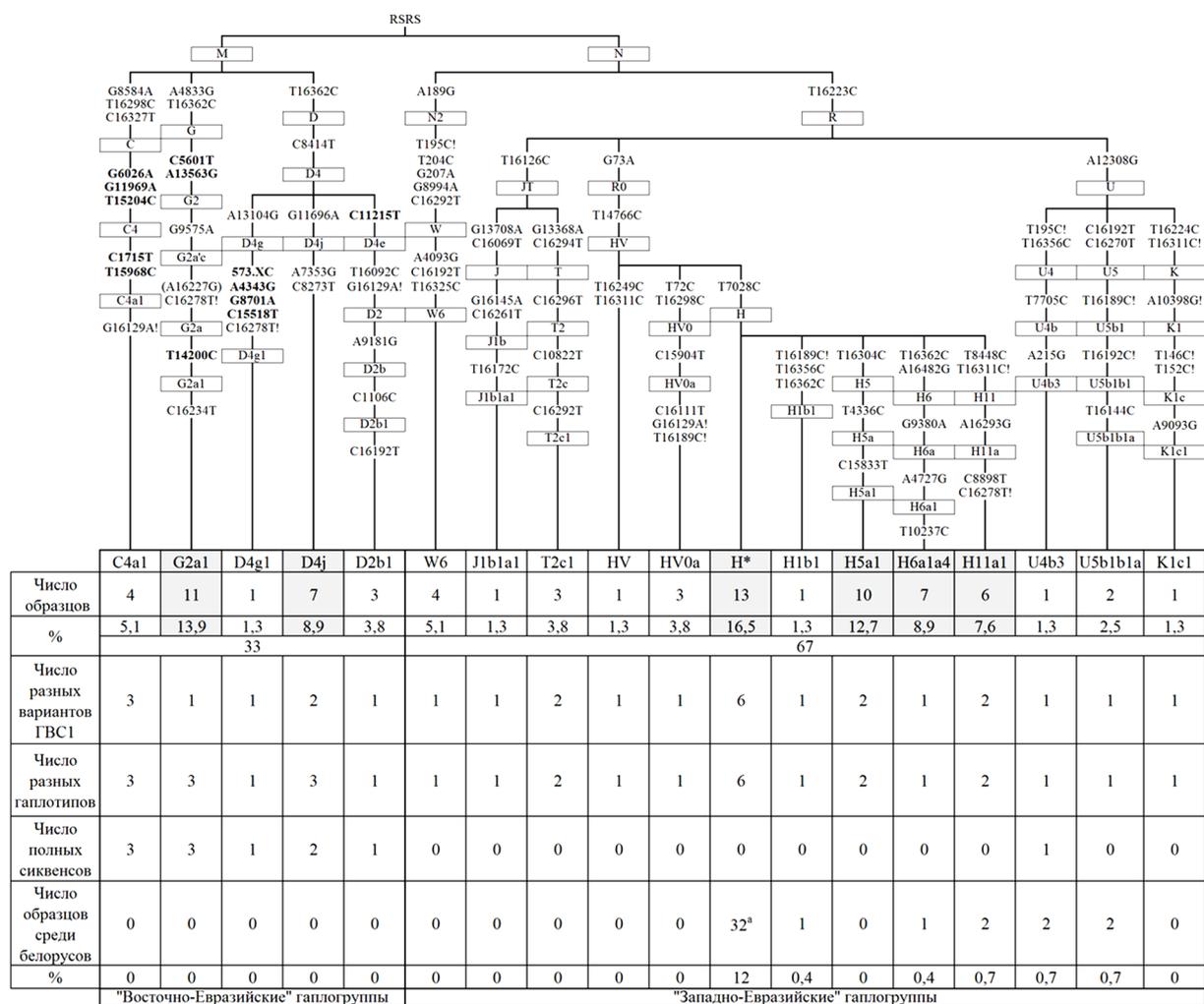


Рис. 1. Филогения гаплогрупп мтДНК белорусских татар. Мутации относительно *RSRS* указаны на ветвях дерева: обычным шрифтом обозначены позиции, по которым были генотипированы все образцы соответствующей ветви; жирным шрифтом обозначены замены, аллельное состояние которых известно только для образцов, для которых было проведено полное секвенирование; знаком «!» отмечены обратные мутации. Серой заливкой обозначены самые частые гаплогруппы в исследованной выборке белорусских татар. Для сравнения приведены также частоты соответствующих гаплогрупп в выборке белорусов ($n = 267$) [5]. *a* – образцы, относящиеся к различным подгруппам гаплогруппы *H*, с гаплотипами ГВС1, встречающимися у белорусских татар

ты гаплогруппы М: гаплогруппы *C4*, *G2*, *D4* и *D2* (всего 11 разных гаплотипов), в сумме составляющие 1/3 пула мтДНК (рис. 1). Ко второму типу относятся варианты макрогруппы *N* (в основном относящиеся к макрогруппе *R*): *W*, *J*, *T*, *HV*, *H*, *U* и *K* (всего 22 гаплотипа), составляющие 2/3 от общего разнообразия мтДНК белорусских татар.

Среди гаплогрупп Восточно-Евразийского происхождения наиболее частыми у белорусских татар являются *G2a1* и *D4j* (рис. 1). Эти гаплогруппы распространены в настоящее время в популяциях различных регионов Азии, в частности Монголии, Южной Сибири, Якутии и Средней Азии [7], в то время как они практически отсутствуют в популяциях Восточной Европы [5; 8]. Среди Западно-Евразийских чаще всего у белорусских татар встречается гаплогруппа *H*, в частности ее варианты *H5a1*, *H6a1a4* и *H11a1*, а также *H** (мтДНК, несущие производный аллель маркера *T7028C*, но предковые аллели маркеров, определяющих гаплогруппы *H1b1*, *H5*, *H6* и *H11* – см. рис. 1). Гаплогруппа *H5a1* встречается с низкой частотой у населения Восточной, Центральной и Западной Европы [8; 9], в том числе у литовцев и русских [9], однако образцы белорусов с гаплогруппой *H5* относятся к другим ее подгруппам ([5], рис. 1). Гаплогруппа *H6a1a4* является относительно редкой, она обнаружена у поляков, норвежцев, волжских татар [2; 9], а также у одного белоруса. Гаплогруппа *H11a1* найдена у поляков, русских, финнов и волжских татар [2; 9], а также у двух белорусов. Гаплотип 16129*G*, 16187*C*, 16189*T*, 16223*C*, 16230*A*, 16278*C*, 16311*T* (идентичный референсной последовательности *rCRS* – *revised Cambridge Reference Sequence* – в более ранней номенклатуре мтДНК), относящийся к гаплогруппе *H**, характерен для разных ее подгрупп и имеет широкое географическое распространение, в том числе с частотой 12 % встречается у белорусов [5].

Для более подробного изучения Восточно-Евразийского компонента пула мтДНК белорусских татар было проведено полное секвенирование мтДНК для 10 образцов: 3 образца гаплогруппы *C4a1*, 3 образца *G2a1*, 2 образца *D4j* и по одному образцу *D4g1* и *D2b*. Для полученных последовательностей вместе с опубликованными митохондриальными геномами были построены филогенетические деревья. Фрагменты деревьев для гаплогрупп *G2a1* и *D2b1* приведены на рис. 2. Видно, что мтДНК белорусского татарина, принадлежащая к гаплогруппе *D2b1*, образует

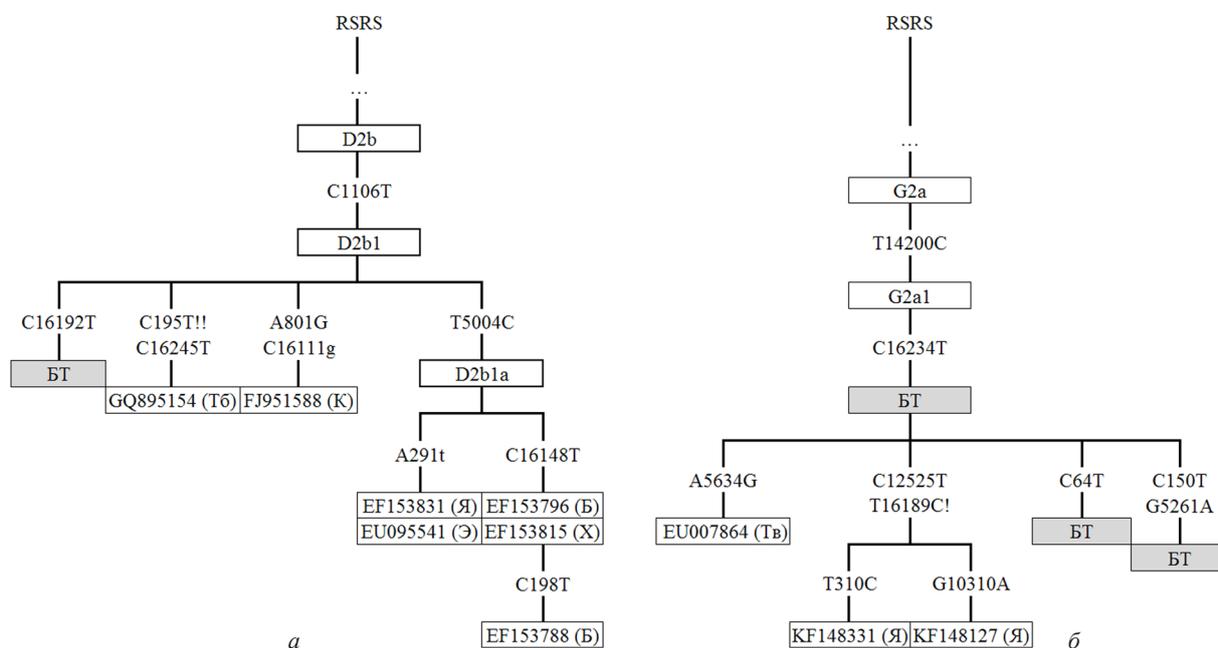


Рис. 2. Положение полных последовательностей мтДНК белорусских татар на филогенетических деревьях гаплогрупп *D2b1* (а) и *G2a1* (б) (деревья приведены не полностью). Мутации относительно RRSRS приведены на ветвях дерева: строчными буквами обозначены трансверсии; знаком «!» отмечены обратные мутации. Образцы мтДНК белорусских татар отмечены серой заливкой и обозначены как БТ. Другие последовательности взяты из phyloree.org. Популяционная принадлежность образцов обозначена следующим образом: Б – буряты, К – калмыки, Тб – тибетцы, Тв – тувинцы, Х – хамниганы, Э – эвенки, Я – якуты. RRSRS – Reconstructed Sapiens Reference Sequence (реконструированная референсная последовательность Человека разумного)

кластер вместе с мтДНК из популяций Восточной (якуты, эвенки) и Южной Сибири (буряты и хамниганы), а также калмыков, предки которых в конце XVI – начале XVII в. мигрировали из Средней Азии на территорию Нижнего Поволжья и Прикаспия. Образцы гаплогруппы *G2a1* белорусских татар являются филогенетически близкими к образцу из популяции тувинцев (Южная Сибирь), а также к двум образцам якутов. Образцы гаплогруппы *D4j* оказались филогенетически близки к последовательностям из популяций баргутов, киргизов и татар из Башкортостана (данные не приведены). Для других образцов белорусских татар филогенетически близких вариантов мтДНК из других популяций не обнаружено.

Общие особенности пула мтДНК белорусских татар. В генофонде белорусских татар присутствуют как Восточно-Евразийские, так и Западно-Евразийские варианты мтДНК, что согласуется с представлениями о смешанном происхождении их генофонда, в том числе и по женской линии. Доля Восточно-Евразийского компонента пула мтДНК у белорусских татар столь же высока, как в популяциях кубанских ногайцев и караногайцев, волжских татар и башкир, сибирских татар и народов Средней Азии, и выше чем у народов Кавказа (кроме ногайцев) и белорусов (таблица). Однако низкое значение генетического разнообразия указывает на то, что частоты рассматриваемых гаплогрупп, скорее всего, сильно менялись под действием дрейфа. Таким образом, высокая частота Восточно-Евразийских гаплогрупп у белорусских татар может быть связана с экспансией этих гаплогрупп в результате эффекта основателя.

Сравнение Восточно-Евразийского компонента пула мтДНК белорусских татар и других популяций

| Популяция | Число образцов с Восточно-Евразийскими гаплогруппами*/объем выборки (доля) | 95-процентные доверительные интервалы | Число разных гаплотипов ГВС1 | Ожидаемая гетерозиготность** для Восточно-Евразийского компонента | Источник |
|--|--|---------------------------------------|------------------------------|---|------------|
| <i>Восточная Европа</i> | | | | | |
| Белорусские татары | 26/79 (0,329) | 0,236–0,439 | 8 | 0,743 | эта работа |
| Белорусы | 7/267 (0,026) | 0,013–0,053 | 6 | 0,816 | [5] |
| <i>Восточная Европа (Волго-Уральский регион)</i> | | | | | |
| Казанские татары | 17/71 (0,239) | 0,155–0,351 | 12 | 0,993 | [2] |
| Татары-мишари | 15/126 (0,119) | 0,074–0,187 | 10 | 0,998 | [2] |
| Башкиры | 73/221 (0,330) | 0,272–0,395 | 39 | 0,966 | [10] |
| <i>Северный Кавказ</i> | | | | | |
| Караногайцы | 51/130 (0,392) | 0,313–0,478 | 33 | 0,959 | [3] |
| Кубанские ногайцы | 24/131 (0,183) | 0,126–0,258 | 15 | 0,910 | [3] |
| Абазины | 13/105 (0,124) | 0,074–0,201 | 8 | 0,864 | [3] |
| Черкесы | 16/123 (0,130) | 0,082–0,201 | 9 | 0,851 | [3] |
| Кабардинцы | 17/150 (0,113) | 0,072–0,174 | 10 | 0,867 | [3] |
| Карачаевцы | 6/105 (0,057) | 0,027–0,119 | 3 | 0,611 | [3] |
| Балкарцы | 7/140 (0,050) | 0,025–0,100 | 4 | 0,735 | [3] |
| <i>Сибирь</i> | | | | | |
| Сибирские татары | 59/218 (0,271) | 0,216–0,333 | 25 | 0,898 | [11] |
| Алтайцы-кижи | 171/278 (0,620) | 0,561–0,675 | 45 | 0,950 | [12] |
| Тубалары | 88/144 (0,611) | 0,529–0,687 | 28 | 0,914 | [13] |
| Якуты | 357/423 (0,844) | 0,806–0,875 | 85 | 0,957 | [14] |
| <i>Средняя Азия</i> | | | | | |
| Узбеки | 39/127 (0,307) | 0,234–0,392 | 21 | 0,939 | [15] |
| Туркмены | 19/75 (0,253) | 0,169–0,363 | 13 | 0,898 | [15] |
| Таджики | 33/146 (0,226) | 0,166–0,301 | 32 | 0,968 | [15] |

Примечания: * – к Восточно-Евразийским гаплогруппам отнесены все варианты макрогруппы *M*, кроме *M1*, а также гаплогруппы *A*, *N9a*, *Y* и *Z*; ** – ожидаемая гетерозиготность рассчитывалась по следующей формуле: $H_e = 1 - \sum_{i=1}^n p_i^2$, где p_i – частота i -го гаплотипа ГВС в выборке, и использовалась как мера генетического разнообразия.

Кроме того, в нашей выборке наблюдается численное преобладание относительно небольшого числа гаплогрупп: только 6 гаплогрупп – *G2a1*, *D4j*, *H5a1*, *H6a1a4* и *H11a1* – составляют более половины всего разнообразия мтДНК, в то время как из оставшихся гаплогрупп лишь две имеют

частоту 5 %, а остальные встречаются с частотой менее 4 % (рис. 1). Это наблюдение также указывает на значительное влияние дрейфа генов на генофонд белорусских татар. В то же время все перечисленные частые гаплогруппы, за исключением *H6a1a4*, представлены более чем одним гаплотипом, что может быть либо результатом накопления изменчивости после миграции предков белорусских татар на территорию ВКЛ, либо того, что основатели были носителями нескольких вариантов мтДНК соответствующих гаплогрупп.

Восточно-Евразийский компонент пула мтДНК белорусских татар. Популяция белорусских татар резко отличается от населения Центральной и Восточной Европы, включая белорусов, как по доли Восточно-Евразийского компонента пула мтДНК (таблица), так и по набору гаплогрупп, которыми он представлен (рис. 1). Так, у белорусских татар 1/3 разнообразия мтДНК составляют гаплогруппы *C4a1*, *G2a1*, *D4j*, *D4g* и *D2b1*, в первую очередь, характерные для населения Средней Азии, Южной и Восточной Сибири. В Центральной и Восточной Европе также найдены образцы, относящиеся к гаплогруппам *D*, *C* и *G*, но к другим подгруппам [5; 8].

Филогенетический анализ полных последовательностей мтДНК белорусских татар, относящихся к этим Восточно-Евразийским гаплогруппам, выявил их близость с мтДНК из популяций Средней Азии, Южной Сибири, Якутии, Монголии, а также отдельных популяций Северного Кавказа (рис. 2 и наши непредставленные данные). Это позволяет заключить, что часть пула мтДНК белорусских татар имеет изначально азиатское происхождение, а отсутствие филогенетически близких вариантов мтДНК у белорусов, русских и других популяций Восточной Европы указывает на поток генов именно вследствие миграции, а не генетической диффузии. Восточно-Евразийские гаплогруппы мтДНК присутствуют также в генофондах и других восточно-европейских и кавказских народов, исторически связанных с Золотой Ордой: ногайцев, волжских татар, башкир (таблица). Таким образом, можно говорить о значительных по расстоянию миграциях в пределах Великой Степи в западном направлении, в которых участвовали не только мужчины, но и женщины. Однако согласно историческим сведениям, непосредственным источником миграции и, как следствие, разнообразия мтДНК в популяции белорусских татар, могли быть не популяции Средней Азии и Сибири, а татары Крыма [1]. К сожалению, на настоящий момент отсутствуют данные о составе гаплогрупп мтДНК крымских татар, анализ которых позволил бы оценить данную гипотезу.

Западно-Евразийский компонент пула мтДНК белорусских татар. Среди гаплогрупп, относящихся к макрогруппе *N*, у белорусских татар наиболее часто встречаются различные варианты гаплогруппы *H*: *H5a1*, *H6a1a4*, *H11a1*, а также *H**. Стоит заметить, что в пределах гаплогруппы *H* существует около 100 суб-гаплогрупп, определение которых требует зачастую секвенирования всего генома мтДНК. В связи с этим в данной работе были установлены только наиболее распространенные суб-гаплогруппы *H*, поэтому необходимо иметь в виду, что образцы, обозначенные как *H**, могут на самом деле быть представлены различными ее вариантами. Гаплогруппы *H5a1*, *H6a1a4* и *H11a1* характерны для населения Европы, главным образом Восточной, но также Северной и Южной Европы и Кавказа [8; 9]. Наиболее вероятно, что эти варианты мтДНК попали в генофонд белорусских татар от восточно-европейских популяций, возможно, поляков или белорусов, после миграции предков белорусских татар на территорию современных Беларуси, Литвы и Польши. Возможно также, что как минимум часть этих вариантов мтДНК присутствовала у предков белорусских татар еще до их миграции на территорию ВКЛ, а возможно – и до миграции кочевников из Средней Азии на запад, о чем говорит наличие довольно высокой доли Западно-Евразийских гаплогрупп мтДНК в генофонде современного населения Средней Азии [15].

Взаимное влияние генофондов белорусов и белорусских татар. Отсутствие в генофонде белорусов Восточно-Евразийских гаплогрупп, характерных для пула мтДНК белорусских татар, с одной стороны, и низкий процент гаплогруппы *U* у белорусских татар, которая составляет 24 % разнообразия мтДНК у белорусов, указывают на умеренную интенсивность потока генов между двумя популяциями по женской линии. В частности, можно говорить о незначительности вклада белорусских татар в генофонд белорусов, и о том, что Восточно-Евразийские гаплогруппы белорусов, составляющие в сумме 2,5 %, имеют иное, не связанное с белорусскими татарами, происхождение. Тем не менее, существуют гаплогруппы, встречающиеся как у белорусских та-

тар, так и у белорусов. Это гаплогруппы *H1b1*, *H6a1a4*, *H11a1*, *U4b3* и *U5b1b1a*. Более вероятным направлением переноса данных гаплогрупп, с учетом их общего распространения, а также исторических сведений о браках между мужчинами-татарами и женщинами-белорусками является их перенос от белорусов к белорусским татарам. Последующее увеличение частот этих гаплогрупп у белорусских татар может быть связано с сильным действием дрейфа.

Выводы.

1. Генофонд белорусских татар по маркерам мтДНК характеризуется сочетанием Восточно-Евразийских и Западно-Евразийских гаплогрупп. Исходным источником Восточно-Евразийского компонента являются популяции Средней Азии, Восточной и Южной Сибири, в то время как происхождение Западно-Евразийского компонента может быть связано как с белорусской, так и с другими восточно-европейскими популяциями.

2. В общем структура пула мтДНК белорусских татар существенно отличается от таковой белорусов. Однако наличие гаплотипов мтДНК, встречающихся как в генофонде белорусских татар, так и в генофонде белорусов, указывает на то, что между популяциями происходил поток генов по женской линии, предположительно, от белорусов к белорусским татарам.

3. На генофонд белорусских татар существенное влияние оказал эффект основателя и последующий дрейф генов, что особенно характерно для Восточно-Евразийского компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы аспирантских исследований и интернационализации DoRa Европейского Социального Фонда.

Литература

1. Энциклапедыя гісторыі Беларусі / пад рэд. Г. П. Пашкова і інш. Мінск, 2001. Т. 6.
2. *Malyarchuk B. et al. // Mol. Biol. Evol.* 2010. Vol. 27(10). P. 2220–2226.
3. *Yunusbaev B., Metspalu M., Jarve M. et al. // Mol. Biol. Evol.* 2012. Vol. 29(1). P. 359–365.
4. *Панкратов В. С., Кушнеревич Е. И., Давыденко О. Г. // Докл. НАН Беларуси.* 2014. Т. 58, № 1. С. 94–100.
5. *Kushniarevich A. et al. // PLoS One.* 2013. Vol. 8(6).
6. *Underhill P. A., Kivisild T. // Annu. Rev. Genet.* 2007. Vol. 41. P. 539–564.
7. *Derenko M. et al. // PLoS One.* 2010. Vol. 5(12).
8. *Mielnik-Sikorska M. et al. // PLoS One.* 2013. Vol. 8(1).
9. *Behar D. M. et al. // Am. J. Hum. Genet.* 2012. Vol. 90(4). P. 675–684.
10. *Bermisheva M., Tambets K., Villems R., Khusnutdinova E. // Mol. Biol. (Mosk).* 2002. Vol. 36(6). P. 990–1001.
11. *Naumova O. et al. // Genetika.* 2008. Vol. 44(2). P. 257–268.
12. *Dulik M. C. et al. // Am. J. Hum. Genet.* 2012. Vol. 90(2). P. 229–246.
13. *Sukernik R. I. et al. // Am. J. Phys. Anthropol.* 2012. Vol. 148(1). P. 123–138.
14. *Fedorova S. A. et al. // BMC Evol. Biol.* 2013. Vol. 13.
15. *Di Cristofaro J. et al. // PLoS One.* 2013. Vol. 8 (10).

V. S. PANKRATOV, A. I. KUSHNIAREVICH, L. U. CHEBOTAREV, E. METSPALU, O. G. DAVYDENKO

vasilipankratov@gmail.com; lkushniarevich@gmail.com; lev.chebotarev@gmail.com;
emetspal@ebc.ee; davydenko@tut.by

SHAPING OF THE MITOCHONDRIAL DNA GENE POOL OF BELARUSIAN TATARS: LONG DISTANCE MIGRATIONS AND ADMIXTURE

Summary

Belarusian Tatars are an ethnic group with an interesting population history: being descendants of the Golden Horde inhabitants, Belarusian Tatars have been living in the territory of present-day Belarus, Lithuania and Poland for 6 centuries. To figure out their phylogenetic relationships with other peoples, as well as the intensity of gene flow with the host population we have studied the mitochondrial DNA gene pool of Belarusian Tatars. Our data suggest an admixed nature of their matrilineal gene pool with some lineages being phylogenetically close to lineages from Siberia and Central Asia, while others having a Western-Eurasian origin. There is also evidence of women-driven gene flow from the Belarusians to the Belarusian Tatars.

МЕДИЦИНА

УДК 616-13-008.21

Е. И. ГАЙШУН¹, академик И. В. ГАЙШУН², А. М. ПРИСТРОМ³

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЛОКАЛЬНЫХ УПРУГИХ СВОЙСТВ АРТЕРИЙ

¹1-я городская клиническая больница, Минск²Институт математики НАН Беларуси, Минск³Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск

Поступило 09.04.2014

Введение. Высокая ригидность крупных артерий способствует увеличению систолического артериального давления (АД) и снижению диастолического АД. Это приводит к возрастанию повреждающего действия пульсовой волны на сосуды органов-мишеней, уменьшает кровоснабжение миокарда и увеличивает нагрузку на него, что, в свою очередь, предрасполагает к развитию ишемической болезни сердца, сердечной и почечной недостаточности и др. Следовательно, оценка артериальной жесткости имеет важное значение для выявления лиц высокого сердечно-сосудистого риска.

В настоящее время разработаны различные методы определения как региональной, так и локальной жесткости сосудистой стенки. К первым относится скорость распространения пульсовой волны (СРПВ), получаемая каротидно-феморальным способом (carotid-femoral pulse wave velocity), и сердечно-лодыжечный сосудистый индекс (cardio-ankle vascular index: CAVI) [1]. Ко вторым – локальная СРПВ, вычисляемая по известным формулам Bramwell–Hill или Moens–Kortweg [2–3], и различные показатели [4–6].

Некоторые из известных показателей упругих свойств артерий не учитывают такой важный параметр сосуда, как толщина комплекса интима-медиа (КИМ), другие существенно зависят от него. Поэтому возникает естественный вопрос: чем отличаются такие показатели. Кроме того, важно знать, почему и насколько сильно подвержен влиянию АД тот или иной показатель (поскольку чем сильнее это влияние, тем ниже надежность показателя [5; 7]).

Попытка ответить на эти вопросы привела нас к классификации показателей, которая и представлена в данной работе.

Цель исследования – установить различия между показателями упругих свойств артерий, учитывающими толщину КИМ, и показателями, не учитывающими этот параметр. Разработать классификацию показателей, положив в ее основу эти различия и степень зависимости от АД.

Материалы и методы исследования. В основе всех показателей (кроме СРПВ) лежит известный закон Гука, который применительно к исследованию упругих свойств артерий можно сформулировать следующим образом: если в сосуде, имеющем внутренний диаметр D_0 , произошло увеличение давления на малую величину δP , то относительное приращение диаметра пропорционально δP , т. е.

$$\frac{D - D_0}{D_0} = b\delta P. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности b (размерности Па^{-1}) называется коэффициентом растяжимости диаметра. В нем содержится основная информация об упругих свойствах сосудистой стенки. Он зависит от многих факторов, в первую очередь, от давления в сосуде и от толщины КИМ.

Прежде чем высказать какие-либо заключения о коэффициенте b , уточним используемую нами терминологию. Под растяжимостью артерии мы понимаем способность ее диаметра увеличиваться при возрастании давления, а под эластичностью – способность материала сосудистой стенки деформироваться при воздействии давления. Эластичность и растяжимость – разные свойства. В этом легко убедиться, представив мысленно два сосуда с одинаковыми внутренними диаметрами и с одинаковым материалом сосудистой стенки. Ясно, что при одном и том же приращении давления больше увеличится диаметр у того сосуда, у которого тоньше КИМ, т. е. эластичность сосудов одинаковая, а растяжимость разная.

Таким образом, при прочих равных условиях, растяжимость артерии уменьшается вместе с возрастанием толщины КИМ. Количественно это можно представить следующей формулой:

$$\text{Растяжимость} = \frac{\text{эластичность}}{\text{толщина КИМ}}. \quad (2)$$

Выясним каким образом следует модифицировать коэффициент b (который, очевидно, определяется свойством растяжимости), чтобы он описывал эластичность материала сосудистой стенки. Согласно (2), для этого достаточно разделить его на толщину КИМ. Значит, если коэффициент b в (1) отражает растяжимость артерии, то коэффициент b/h (h – толщина КИМ) описывает эластичность материала сосудистой стенки. Отсюда, с учетом методики получения показателей упругих свойств артерий, предложенной в [8; 9], следует, что показатели, учитывающие толщину КИМ, оценивают эластичность материала сосудистой стенки, а показатели, не учитывающие этот параметр, оценивают растяжимость диаметра артерии. Первые мы называем показателями эластичности (ПЭ), вторые – индексами растяжимости (ИР).

Таким образом, все наиболее известные показатели упругих свойств артерий разделены нами на два класса, представленные в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Индексы растяжимости и показатели эластичности артерий

| Индекс растяжимости | Показатель эластичности |
|--|-------------------------|
| $c_0 = D_d \sqrt{\frac{133,3(P_s - P_d)}{1,06 \cdot 10^3 (D_s^2 - D_d^2)}}$ | |
| $\beta^{-1} = \frac{D_s - D_d}{D_d (\ln P_s - \ln P_d)}$ | $B^{-1} = \beta^{-1} h$ |
| $\gamma_m = \frac{(1-m)(D_s - D_d)}{D_d (P_s^{1-m} - P_d^{1-m})}$ | $\Gamma_m = \gamma_m h$ |
| $\Psi = \frac{1000(D_s - D_d)}{D_d ((190 - P_d)^{1,5} - (190 - P_s)^{1,5})}$ | $\Psi = h \Psi$ |
| $E_p^{-1} = \frac{D_s - D_d}{D_d (P_s - P_d)}$ | $E_y^{-1} = E_p^{-1} h$ |

П р и м е ч а н и я: P_s и P_d – систолическое и диастолическое АД в мм рт. ст., D_s и D_d – диаметры сосуда в систолу и диастолу в мм, h – толщина КИМ в мм, c_0 – СРПВ в форме Моенс–Korteweg [3], β – индекс жесткости [6], B – модифицированный индекс жесткости, γ_m и Γ_m – параметрические ИР и ПЭ [8], E_p и E_y – модули упругости Петерсона и Юнга [8].

Оценим влияние АД на ИР и ПЭ. Коэффициент растяжимости достаточно сложным образом зависит от давления в сосуде и в настоящее время точно описать эту зависимость не представляется возможным. Поэтому обычно используются различные математические модели этого коэффициента. Наши исследования [10] показали, что влияние АД на показатель тем меньше, чем ближе используемая математическая модель к реальному коэффициенту растяжимости. Поскольку в модулях Петерсона E_p и Юнга E_y коэффициент растяжимости считается постоянным [11] (что не соответствует действительности), то эти показатели зависят от АД достаточно сильно (по данным [10] такая зависимость может составлять 30 % и более). В индексах жесткости β и B , в ИР γ_m , Ψ и ПЭ Γ_m , Ψ используются более точные, чем и модулях E_p и E_y , математические

модели коэффициента растяжимости [8–10]. Поэтому эти показатели зависят от АД мало. Согласно формулы Moens–Korteweg [3], СРПВ c_0 получается извлечением квадратного корня из модуля Юнга, что уменьшает зависимость от АД (расчеты, проведенные в работе [10], показывают, что зависимость от АД составляет 10–15 %).

Таким образом, все показатели, представленные в табл. 1, по критерию зависимости от АД разбиваются на 3 группы: сильная зависимость (модули Петерсона E_p и Юнга E_y), средняя зависимость (СРПВ c_0) и слабая зависимость (индексы жесткости β и B , показатели γ_m , ψ , Γ_m , Ψ).

Результаты и их обсуждение. Объединяя приведенные данные о зависимости показателей от АД и учитывая разделение их на две группы, предложенное выше (см. табл. 1), приходим к классификации показателей локальных упругих свойств артерий, описанной в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Классификация показателей упругих свойств артерий

| Индекс растяжимости. Позволяет оценить растяжимость сосудистой стенки | Показатель эластичности. Позволяет оценить эластичность материала сосудистой стенки | Зависимость от артериального давления | Примечание |
|---|---|--|---|
| E_p^{-1} | E_y^{-1} | Сильная | Необходима стандартизация условий применения |
| c_0 | – | Средняя | Необходима стандартизация условий применения |
| ψ | Ψ | Слабая для практически здоровых людей старше 50 лет | Особенно надежны при артериальной гипертензии 2-й степени |
| β^{-1} | B^{-1} | Слабая | Особенно надежны для практически здоровых людей возраста ≤ 30 лет |
| γ_m | Γ_m | Определяется категорией пациентов | Требуют выбора параметра m в зависимости от упругих свойств артерий обследуемых пациентов |
| $m = 1,1$ | | Слабая для практически здоровых людей возраста ≤ 30 лет | |
| $m = 1,2$ | | Слабая для практически здоровых людей в возрасте 31–50 лет | |
| $m = 1,4$ | | Слабая для практически здоровых людей в возрасте 51–60 лет | |

Выводы. Предложена классификация показателей локальных упруго-эластических свойств артерий по следующим двум критериям: оцениваемое свойство (растяжимость или эластичность) и степень зависимости от АД. По первому критерию все показатели разбиты на 2 группы: ИР и ПЭ. Отличительная особенность ПЭ – наличие в них, как одного из основных параметров, толщины КИМ. В то же время в ИР толщина КИМ не учитывается. Вследствие этого ИР ориентированы на оценки растяжимости артерий, а ПЭ – на оценку эластичности материала сосудистой стенки. Согласно второму критерию, показатели разделены на три класса: сильно, средне и слабо зависящие от АД. К первому классу относятся модули Петерсона и Юнга, ко второму СРПВ, к третьему – индексы жесткости β , B и все показатели, полученные в [8; 9].

В связи с различиями между ИР и ПЭ (количественные характеристики этих различий приведены в [12]) возникает естественный вопрос: в каких случаях целесообразно использовать ИР, а в каких ПЭ. Однозначный ответ на этот вопрос дать невозможно, все зависит от цели проводимого исследования. Например, гемодинамическая нагрузка на сердечную мышцу в большей степени зависит от растяжимости крупных артерий, чем от эластичности материала их стенок [13]. Следовательно, в этом случае целесообразно применять ИР. Однако при многих сердечно-сосудистых заболеваниях, а также с увеличением возраста, как правило, нарушается и растяжимость, и эластичность сосудистой стенки. Для повышения объективности выявления таких нарушений рекомендуется одновременно использовать и ИР и ПЭ в соответствии с методикой, предложенной в инструкции [14].

Литература

1. Shirai K., Utino J., Otsuka K. et al. // J. Atheroscler. Thromb. 2006. Vol. 13. P. 101–107.
2. Bramwell J. S., Hill A. V., Bramwell J. S. // Proc. Roy. Soc. 1922. Vol. 93. P. 298–306.
3. Moens A. I. Die Pulskurve. Leiden, 1878.
4. Лелюк В. Г., Лелюк С. Э. Ультразвуковая ангиология. М., 2007.
5. Ультразвуковая диагностика сосудистых заболеваний. Руководство для врачей / Под ред. В. П. Куликова. М., 2011.
6. Манак Н. А., Пристром А. М., Гайшун Е. И. // Здоровоохранение. 2010. № 6. С. 36–38.
7. Поливода С. Н., Черепок А. А., Сычев Р. А. // Internetmap. Info. Запорожский гос. мед. ун-т. 2002. С. 1–20.
8. Манак Н. А., Пристром А. М., Гайшун Е. И. // Докл. НАН Беларуси. 2010. Т. 54, № 4. С. 105–108.
9. Гайшун И. В., Манак Н. А., Гайшун Е. И., Пристром А. М. // Весці НАН Беларусі. Сер. мед. навук. 2010. № 4. С. 25–31.
10. Манак Н. А., Пристром А. М., Гайшун Е. И. // Кардиология в Беларуси. 2010. № 3 (10). С. 72–81.
11. Каро К., Педли Т., Шротер Р., Сид У. Механика кровообращения. М., 1981.
12. Пристром А. М., Гайшун Е. И. // Тез. докл. 18 Российского национального конгресса «Человек и лекарство». М., 2011. С. 628.
13. Пристром А. М., Гайшун Е. И. // Медицина. 2011. № 4. С. 14–17.
14. Пристром А. М., Гайшун Е. И. Метод диагностики нарушения упругих свойств общей сонной артерии: Инструкция по применению. Рег. № 030–0313.-2013.

E. I. GAISHUN, I. V. GAISHUN, A. M. PRYSTROM

gaishun@im.bas-net.by

CLASSIFICATION OF THE INDICES OF LOCAL ELASTIC PROPERTIES OF ARTERIES

Summary

The classification of the indices of local elastic properties of arteries depending on the estimate of the vascular wall (dispensability or elasticity) and also depending on the extent of the arterial pressure influence on them is suggested.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 539.2/6+530.417+541.1

А. Л. ЗАЙЦЕВ¹, член-корреспондент Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ²ЛОКАЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Минск²Гомельский филиал НАН Беларуси

Поступило 19.05.2014

Введение. Атомная структура поверхности твердых тел играет важную роль в разнообразных физико-химических процессах, протекающих при взаимодействии твердых тел с окружающей средой, включая адсорбцию газов и жидкостей, рост и формирование кристаллических фаз, взаимодействие с электромагнитными волнами и т. д. [1; 2]. Структура поверхности существенно влияет на скорость и направление химических реакций в гетерогенном катализе, предопределяя рабочие характеристики и активность катализатора [3]. При изучении поверхности, как правило, возникают проблемы, связанные с ее физической, химической и индуцированной неоднородностью, обусловленными присутствием на поверхности дефектов структуры в виде атомных вакансий, примесных атомов, ступеней, террас, а также адсорбата, которые приводят к развитию процессов релаксации и реконструкции поверхностных слоев с соответствующим изменением их свойств.

Экспериментальные и теоретические исследования адсорбции, в частности, геометрических конфигураций и пространственных положений адсорбированных молекул позволили установить основные механизмы, оценить энергию взаимодействия, атомную структуру и индуцированную адсорбцией реконструкцию поверхностных слоев твердого тела [4–8]. Вместе с тем в настоящее время мало известно о локальной энергетической неоднородности поверхности, которая неизбежно возникает в присутствии адсорбата, а также о топографии потенциальной энергии, которая важна для понимания взаимодействия простых молекул с поверхностью твердого тела.

Цель работы – определение локальной энергетической неоднородности плоских поверхностей оксидов алюминия и титана, использующихся в качестве компонентов и носителей каталитически активных металлов в окислительном дегидрировании углеводородов [3]. Основная задача исследования состояла в определении положений активных центров (ям потенциальной энергии) на поверхностях (0001) оксида алюминия и (001) оксида титана, оценке зависимости энергетической неоднородности от расстояния адсорбата до поверхности, в построении карт топографии поверхности в величинах потенциальной энергии и в сравнительном анализе распределений электронной плотности и локальной энергетической неоднородности.

Методика проведения вычислений. Основанием для изучения локальной энергетической неоднородности послужили установленные ранее результаты теоретических [1] и экспериментальных [4; 9] исследований, согласно которым поверхность оксидов обладает высокой структурной и энергетической неоднородностью, которая может изменяться при внешних воздействиях. Нами было предположено, что расчетами «из первых принципов» системы поверхность–адсорбат, который находится в различных точках над исследуемой поверхностью, можно определить величину потенциальной энергии различных участков поверхностной ячейки или, другими словами, провести вычисления энергии взаимодействия, сканируя поверхность атомом или молеку-

лой. Атом или молекула являются, по сути, пробной частицей, помещенной на равноудаленное расстояние от поверхности во всех точках сетки сканирования. В положениях пробной частицы, в которых система характеризуется низкой потенциальной энергией, наиболее вероятна ее адсорбция на поверхность. На других локальных участках, имеющих более высокую энергию взаимодействия, частица не адсорбируется. Совокупность полученных скалярных величин дает топографию энергетической неоднородности поверхности по отношению к выбранной частице (атом, молекула).

В качестве исследуемых объектов выбраны поверхность (0001) α -Al₂O₃ и поверхность (001) TiO₂, которые обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления, гидрирования и дегидрирования. Обе поверхности характеризуются различной стабильностью. Вследствие релаксации атомов Al и O поверхность (0001) α -Al₂O₃ становится плоской, имеет гексагональную плотно-упакованную структуру и среди низко индексных поверхностей оксида алюминия обладает минимальной поверхностной энергией. По теоретическим оценкам, она составляет 1,5–2,2 Дж/м² [5; 6; 10]. Поверхность рутила (001) TiO₂ также подвергается релаксации с образованием плоской квадратной решетки и может реконструировать в фасетную структуру {011} при определенных условиях [11; 12]. Она высоко активна в фотохимических реакциях и среди низко индексных поверхностей обладает высокой поверхностной энергией 1,33–1,87 Дж/м² и поэтому нестабильна [11–13].

Выполненные квантовые расчеты базируются на теории функционала электронной плотности, которая позволяет вычислить полную энергию молекулярно-кристаллической системы, а также ее производные [14]. Данный метод на протяжении последнего десятилетия зарекомендовал себя как мощное и эффективное средство прогнозирования адсорбционных процессов на поверхности твердого тела.

Вычисления полной энергии системы поверхность–адсорбат (атом водорода) проводились с использованием пакета программ ABINIT (v.6.2.3) [15]. Основной код ABINIT использует метод псевдопотенциалов, плоских и присоединенных плоских волн, быстрого преобразования Фурье и сопряженного градиента, которые в приближениях локальной плотности и обобщенного градиента позволяют вычислить самосогласованный потенциал, полную энергию и оптимизировать геометрическую конфигурацию системы. Самосогласованные вычисления полной энергии проводили в приближении локальной плотности [16] с использованием в расчетах оксидов алюминия и титана соответственно псевдопотенциалов [17; 18].

Исследование взаимодействия пробной частицы (атом водорода) с поверхностью оксидов выполнены по схеме периодических ячеек, в качестве которых выбраны пятислойные пластины оксида алюминия и оксида титана, ограниченные атомными плоскостями (0001) и (001), с параметрами кристаллической решетки поверхности равными 4,810 Å для (0001) α -Al₂O₃ и 4,599 Å для (001) TiO₂. Число атомов в периодической ячейке оксидов алюминия и титана выбрано равным 30. Они состояли соответственно из 12 и 10 атомов алюминия и титана, а также из 18 и 20 атомов кислорода. Начальные координаты атомов в ячейке соответствовали объемным положениям. Высота вакуумного слоя ячейки составила 16 Å.

Плосковолновый базис в расчетах пластин ограничивался кинетической энергией 816 эВ для (0001) α -Al₂O₃ и 897 эВ для (001) TiO₂ структуры рутила. Выбранные базисы плоских волн обеспечивали достаточную точность и сходимость вычислений. Интегрирование волновых функций в поверхностной зоне Бриллюэна выполнено в соответствии со схемой специальных точек [19] с расширением 0,68 эВ функции занятости по методу «холодного размазывания» [15]. Для поверхностей (0001) α -Al₂O₃ и (001) TiO₂ были соответственно использованы наборы из 5 и 4 специальных точек. Построенные таким образом периодические ячейки подвергали структурной оптимизации с целью получения искомым поверхностей. Сопоставление результирующих величин межплоскостных релаксаций и положений поверхностных атомов с литературными данными [5; 6; 10; 13] показало, что они согласуются в пределах 2–5 %. Структура плоских поверхностей оксидов показана на рис. 1.

Отметим, что поверхности (0001) α -Al₂O₃ и (001) TiO₂ специально выбраны для построения карт потенциальной энергии, поскольку они являются атомно плоскими и, предположительно,

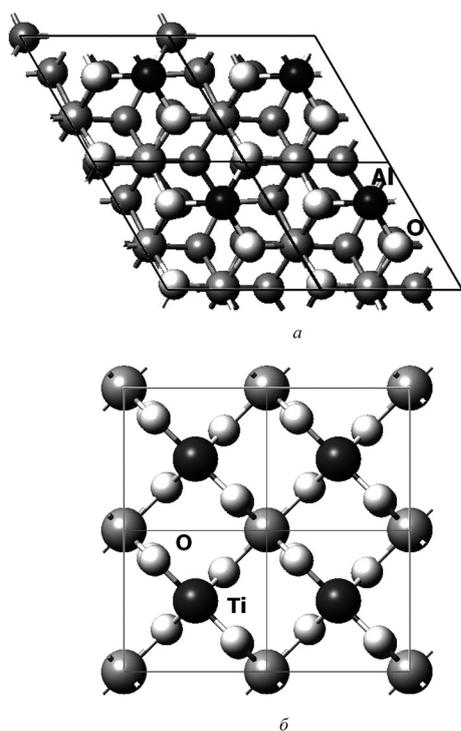


Рис. 1. Структура оптимизированных поверхностей (0001) α - Al_2O_3 (а) и (001) TiO_2 (б). Показано расположение поверхностных атомов в четырех элементарных ячейках, вид сверху: белые шары – поверхностные атомы кислорода, черные – поверхностные атомы металла, серые – атомы подповерхностного слоя

не должны иметь особых энергетических точек, расположение которых будет существенно отличаться от положений экстремумов электронной плотности. Поэтому вследствие двумерной периодичности поверхности оксида металла следует ожидать совпадения локализации экстремумов потенциальной энергии взаимодействия с распределением поверхностной электронной плотности, также являющимся периодическим.

Сканирование поверхностей отрелаксированных пластинок оксидов пробной частицей проводилось на расстоянии $2,7 \text{ \AA}$ от поверхности, что соответствовало, по нашим данным, физической адсорбции, а также на расстоянии $1,65 \text{ \AA}$, при котором в большинстве известных случаев реализуется состояние хемосорбции. При сканировании координаты всех атомов были зафиксированы. Самосогласованные вычисления в каждой из 200 точек равномерной сетки, покрывающей элементарную ячейку поверхности, продолжались до достижения разности сил $0,005 \text{ эВ/\AA}$, действующих на атомы. В отдельных случаях при трудной сходимости использовали более жесткий критерий самосогласования – квадрат разности начального и конечного потенциалов, вычисленных из плотности в каждой точке сетки преобразования Фурье [15], который устанавливался равным 10. При этом число итераций могло достигать 100 и более.

Потенциальную энергию взаимодействия рассчитывали относительно величины минимума полной энергии в состоянии физической адсорбции, т. е. на расстоянии пробной частицы около $2,7 \text{ \AA}$ от поверхности. Карты топографии энергетической неоднородности поверхности построены по полученным данным, обработанным методом триангуляции Делоне [20].

Результаты и их обсуждение. Карты топографии потенциальной энергии взаимодействия поверхности (0001) Al_2O_3 с атомом водорода, помещенного на различные расстояния, показаны на рис. 2, из которых видно, что энергетика поверхности характеризуется достаточно высокой неоднородностью. Сканирование поверхности атомом водорода на расстоянии $2,69 \text{ \AA}$ (рис. 2, а) свидетельствует о присутствии на поверхности одной потенциальной ямы, занимающей площадь более половины элементарной ячейки, и двух максимумов энергии суммарной площадью около $2/8$ ячейки. Глубина потенциальной ямы физической адсорбции, определенной относительно нулевого значения энергии, составляет $-0,12 \text{ эВ}$, а высота максимумов $0,04$ и $0,02 \text{ эВ}$. Разность между экстремумами энергии равна $0,156 \text{ эВ}$.

Отметим, что минимум энергии взаимодействия находится прямо над поверхностным атомом алюминия. Максимальные значения расположены в центре треугольника, образованного поверхностными атомами кислорода. Отсюда следует, что в начальной стадии адсорбции атомарного водорода, т. е. на расстояниях порядка $2\text{--}3 \text{ \AA}$, активным участком является атом алюминия.

В состоянии химической адсорбции энергетическая неоднородность поверхности (0001) Al_2O_3 , как следует из рис. 2, б, существенно усложняется и усиливается. При сканировании поверхности атомом водорода на расстоянии $1,64 \text{ \AA}$ в области глобального минимума энергии выявляется три новых потенциальных ямы, которые образуют равносторонний треугольник на половине поверхностной ячейки, в центре которого находится слабый максимум над атомом алюминия. Положения поверхностных максимумов энергии, выявленные в расчетах, соответствующих расстоянию $2,69 \text{ \AA}$, не изменяются. Это означает, что приближение атома Н

к поверхности приводит к вырождению одного глобального энергетического минимума физической адсорбции в три минимума химической адсорбции и сопровождается существенным снижением энергии системы. Три потенциальные ямы хемосорбции, равные по величине примерно $-0,7$ эВ, находятся между поверхностными атомами кислорода и алюминия, указывая на формирование поверхностного комплекса Al–H–O. При этом разность между экстремумами энергии увеличивается до $0,4$ эВ, т. е. на малых расстояниях энергетическая неоднородность поверхности (0001) Al_2O_3 усиливается.

Топография потенциальной энергии взаимодействия поверхности (001) TiO_2 с атомом водорода на различных расстояниях показана на рис. 3. Вычисленные значения энергии взаимодействия поверхности с атомом H на расстоянии $2,82$ Å (рис. 3, а) показывают присутствие на поверхности одной глубокой потенциальной ямы, занимающей $\frac{3}{4}$ площади поверхности элементарной ячейки, и двух максимумов энергии общей площадью около $\frac{1}{4}$ ячейки. Глубина потенциальной ямы физической адсорбции относительно нулевого уровня энергии составляет $-0,06$ эВ, а высота максимумов $0,02$ эВ. Разность между экстремумами энергии адсорбции равна $0,078$ эВ. Минимум энергии локализуется над поверхностным атомом титана, а максимальные значения энергии – над атомами кислорода подповерхностного слоя. Отсюда следует, что на расстояниях порядка $2-3$ Å (начальная стадия адсорбции атомарного водорода) активным участком является атом титана.

Сканирование поверхности атомом водорода на расстоянии $1,63$ Å (рис. 3, б) показало, что энергетическая неоднородность поверхности (001) TiO_2 усложняется. В области глобального минимума энергии выявляются две новых потенциальных ямы глубиной $0,347$ эВ, которые расположены около поверхностных атомов O, и очень слабый максимум ($0,07$ эВ) над атомом титана. Поверхностные максимумы энергии, выявленные в расчетах на расстоянии $2,82$ Å, стягиваются и преобразуются в один с энергией $-0,189$ эВ. Результаты вычислений показывают, что приближение атома H к поверхности приводит к вырождению одного глобального минимума физической адсорбции в два минимума химической адсорбции и сопровождается снижением энергии системы. Две потенциальные ямы хемосорбции находятся между поверхностными атомами кислорода и титана. Их локализация указывает на формирование поверхностного комплекса Ti–H–O. Разность между экстремумами энергии возрастает до $0,54$ эВ, что свидетельствует об усилении энергетической неоднородности поверхности (001) TiO_2 на малых расстояниях.

Полученные данные показывают, что присутствие атомов или молекул на или вблизи поверхности оксида приводит к формированию энергетически активных центров, положение которых на поверхности вызвано и может объясняться возмущениями, возникающими в распределении электронной плотности оксида при взаимодействии поверхности с пробной частицей. С целью подтверждения высказанного предположения рассмотрена суперпозиция карт электронной плотности поверхности в отсутствии адсорбата и локальной энергетической неоднородности плоских поверхностей оксидов при взаимодействии с пробной частицей, помещенной на расстояние $1,64$ Å от поверхности (рис. 4).

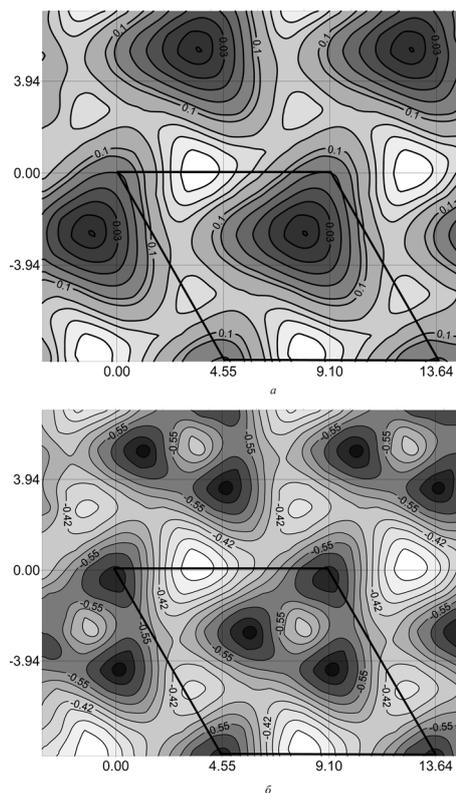


Рис. 2. Топография потенциальной энергии поверхности (0001) Al_2O_3 при локализации атома водорода на расстояниях: а – $2,69$ Å (физическая адсорбция), б – $1,64$ Å (химическая адсорбция). Элементарная ячейка выделена ромбом. Координаты по осям даны в Борах ($0,529$ Å). Темные и светлые участки соответствуют местам минимальной и максимальной энергии

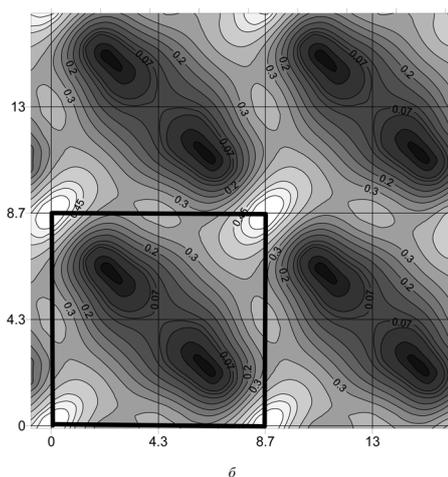
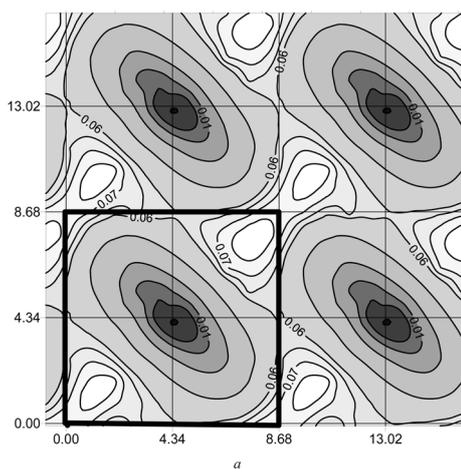


Рис. 3. Топография потенциальной энергии поверхности (001) оксида титана при локализации атома водорода на расстоянии: *a* – 2,82 Å (физическая адсорбция), *б* – 1,63 Å (химическая адсорбция). Элементарная ячейка выделена. Координаты по осям даны в Боррах. Темные и светлые участки соответствуют местам минимальной и максимальной энергии

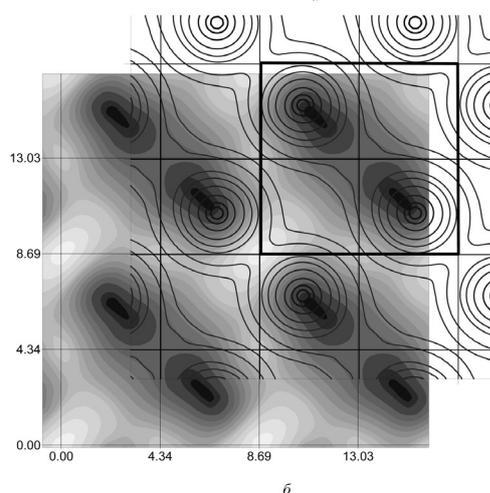
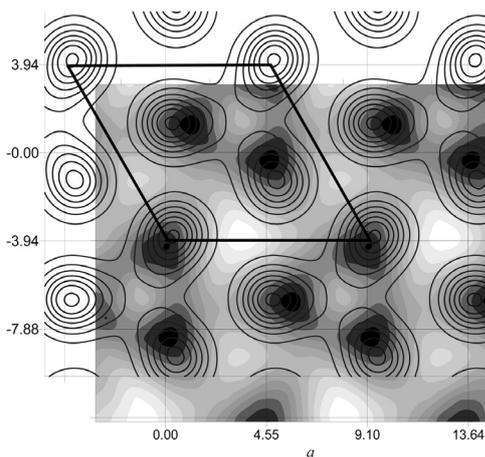


Рис. 4. Суперпозиция карт распределения электронной плотности и потенциальной энергии взаимодействия атома водорода с поверхностью: *a* – (0001) оксида алюминия, *б* – (001) оксида титана на фиксированном расстоянии 1,64 Å от поверхности. Линиями показано распределение электронной плотности, полутона соответствуют потенциальной энергии взаимодействия

Как видно на рис. 4, положения максимумов электронной плотности и минимумов потенциальной энергии взаимодействия атома Н с поверхностью (0001) Al_2O_3 и (001) TiO_2 не совпадают. На поверхности (0001) Al_2O_3 в отсутствие адсорбата максимумы электронной плотности локализуются в соответствии с геометрическим расположением поверхностных атомов кислорода (рис. 4, *a*). В то же время минимальная энергия системы при помещении на поверхность пробной частицы достигается в точках, которые смещены относительно положений максимумов электронной плотности к атому алюминия. При этом расстояния между минимумами энергии сокращаются примерно на $\frac{1}{4}$, с 2,8 до 2,1 Å, но с сохранением симметрии. Наименьшее расстояние между соседними ямами потенциальной энергии, разделенными барьером высотой 0,22 эВ, составляет всего 0,5 Å, что предполагает относительно легкую миграцию атома водорода по поверхности в пределах поверхностной ячейки.

Аналогичные отклонения положений минимумов потенциальной энергии от максимумов распределения электронной плотности наблюдаются в случае наложения карт для поверхности (001) TiO_2 . Минимум потенциальной энергии системы при взаимодействии с пробной частицей достигается в точках, смещенных к атому титана относительно положений максимумов элек-

тронной плотности (рис. 4, б). Расстояние между минимумами энергии в направлении $[-110]$ примерно на 1 \AA меньше расстояния между поверхностными атомами кислорода. Соседние ямы потенциальной энергии разделены барьером высотой $0,08 \text{ эВ}$. Расстояние между ними составляет около $1,0 \text{ \AA}$, что, как и в случае оксида алюминия, предполагает относительно легкую миграцию атома водорода в пределах поверхностной элементарной ячейки.

Полученные данные свидетельствуют о том, что энергетически вырожденные поверхностные состояния, разделенные низким барьером, по-видимому, являются основным фактором, который определяет направление поверхностных реакций, осуществляемых посредством связывания атома водорода с участками поверхности, где реализуется минимальная потенциальная энергия системы. Возникновение на плоских поверхностях оксидов областей пониженной энергии с различной структурой и симметрией объясняется возмущением, вносимым валентным электроном пробной частицы в распределение электронной плотности поверхности оксида металла.

Заключение. Методом функционала плотности изучено распределение потенциальной энергии взаимодействия плоских поверхностей оксидов титана и алюминия с пробной частицей в пределах нескольких периодических ячеек. Расчетами установлено, что положения центров адсорбции, соответствующие минимумам потенциальной энергии взаимодействия, зависят от расстояния частицы до поверхности. На расстояниях более 2 \AA активные центры поверхностей $(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ и $(001) \text{ TiO}_2$ характеризуются одним глобальным энергетическим минимумом, находящимся над поверхностным атомом металла. На расстояниях порядка $1\text{--}2 \text{ \AA}$ глобальный минимум вырождается в несколько энергетических состояний, кратность которых определяется симметрией исходной поверхности. Поверхность $(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$ в пределах элементарной поверхностной ячейки обладает тремя активными центрами с гексагональной симметрией, тогда как поверхность $(001) \text{ TiO}_2$ имеет два центра с зеркальной осью симметрии $[110]$. Энергетические минимумы смещены к атому металла относительно положений максимумов электронной плотности поверхностных атомов кислорода, что объясняется возмущением, вносимым электроном пробной частицы (атом водорода) в распределение поверхностной плотности. В свою очередь, возмущение приводит к вырождению активного центра физической адсорбции таким образом, что локализация вырожденных центров не совпадает с пространственной геометрией атомов металла и кислорода на поверхности оксида.

Литература

1. Дункен Х., Лыгин В. И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М., 1980.
2. Окура К., Лифишиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. М., 2005.
3. Каталитические свойства веществ / под ред. А. А. Ройтера. М., 1976. Т. 3.
4. Smith R. L., Lu W., Rohrer G. S. // *Surface Science*. 1995. Vol. 322. P. 293–300.
5. Marmier A., Parker S. C. // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. 115409.
6. Siegel D., Hector L. G., Adams J. B. // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. 085415.
7. Зайцев А. Л., Детро Ф., Плескачевский Ю. М., Гонз К. // *Физика твердого тела*. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2123.
8. Зайцев А. Л., Плескачевский Ю. М., Чижик С. А. // *Инженерно-физический журн.* 2008. Т. 81, № 1. С. 157–164.
9. Hotsenpiller P. A. M., Bolt J. D., Farneth W. E. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102. P. 3216–3226.
10. Jarvis E. A. A., Carter E. A. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 4045–4052.
11. Toshitaka Kubo, Kazuhiro Sayama, Hisakazu Nozoyet // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 4074–4078.
12. Ariga H., Taniike T., Morikawa H. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 454, iss. 4–6. P. 350–354.
13. Muscat J., Harrison N. M. // *Surface Science*. 2000. Vol. 446. P. 119–127.
14. Кон В. // *УФН*. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
15. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M. et al. // *Comp. Phys. Com.* 2009. Vol. 188, N 12. P. 2582–2615.
16. Ceperley D. M., Alder B. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 45. P. 566–569.
17. Troullier N., Martins J. L. // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. P. 1993–2006.
18. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58. P. 3641–3662.
19. Monkhorst H. J., Pack J. D. // *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
20. Скворцов А. В. Триангуляция Делоне и её применение. Томск, 2002.

LOCAL ENERGY HETEROGENEITY OF THE FLAT SURFACES OF ALUMINA AND TITANIUM OXIDE

Summary

The local energy heterogeneity of the flat surfaces of alumina and titanium oxide is studied using the density functional theory. The periodic total energy calculations have shown that the positions of the adsorption sites corresponding to potential energy minima of the oxide surface interaction with a trial particle (hydrogen atom) depend on its distance to the surface. The active sites of (0001) Al_2O_3 and (001) TiO_2 surfaces at distances of more than 2 Å are characterized by one global minimum of potential energy that localizes upon the surface metal atom. At distances of the order of 1–2 Å the global minimum degenerates in several energy states and number of which is defined by the initial surface symmetry. There are three active sites with hexagonal symmetry within an elementary cell of (0001) Al_2O_3 surface and two sites with the mirror symmetry on a (001) TiO_2 surface, displaced to the metal atom relatively of electronic density maxima positions of oxygen surface atoms. The results obtained are explained by perturbation introduced by the electron of a trial particle into surface electronic density distribution that leads to the degeneration of the active site. New sites positions do not coincide with the space geometry of metal and oxygen atoms at oxide surface.

УДК 546.28

Е. Ф. КУДИНА

**ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА
ЩЕЛОЧЕСИЛИКАТНОГО РАСТВОРА***(Представлено членом-корреспондентом Ю. М. Плескачевским)**Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель**Поступило 09.04.2014*

Введение. В последние несколько десятилетий возрос интерес к проведению технологических процессов, требующих термической активации в условиях диэлектрического нагрева (ДН). Эффект ДН заключается, в основном, в поглощении материалом энергии электромагнитного поля микроволнового диапазона и превращении ее в тепло. Тепловая мощность, выделяемая материалом, зависит от его диэлектрических характеристик и параметров поля и обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с обычным способом изотермического нагрева: быстрый и равномерный по объему нагрев, проникновение в обрабатываемый материал на значительную глубину, направленную активацию отдельных компонентов в системах, сокращение времени реакции от 10 до 1000 раз, отсутствие побочных процессов деструкции на стенках сосуда и т. д. [1–8]. Интенсифицирование химических реакций при диэлектрическом нагреве является результатом воздействия электромагнитного поля непосредственно на растворитель и взаимодействующие вещества и обусловлено суммарным влиянием термического (высокоскоростной нагрев, супер-нагрев или «горячие пятна») и нетермического действия ДН. Причем повышение температуры и действие электрических полей наиболее выраженное влияние оказывают на структуру воды и водные растворы [2; 3; 6].

Применительно к водным силикатным растворам (ВРС) развитие данного направления сдерживается из-за отсутствия общего теоретического подхода, позволяющего прогнозировать и задавать параметры микроволнового воздействия с тем, чтобы получать вязущие системы с заданными характеристиками. Не решен также комплекс вопросов, связанных с применением электромагнитного поля в технологических процессах с участием водных силикатных растворов [8; 9]. Рациональный подход к решению данных проблем может быть основан на анализе взаимосвязи физико-химических, теплофизических и электрических параметров процессов с параметрами температурных и электромагнитных полей.

ВРС отличаются широким диапазоном состава [10; 11]. В стандартном ВРС натрия (ВРСН, силикатный модуль $n = 2,9 \pm 0,1$) содержатся следующие полимерные формы SiO_2 : низкополимерные (мономер и олигомеры со степенью полимерности $n < 8$, $\alpha\text{-SiO}_2$) – 81 %; высокополимерные ($\beta\text{-SiO}_2$) – 19 %. Степень полимерности $\beta\text{-SiO}_2$ (коллоидной составляющей) – 63 [11]. Согласно [11], с увеличением модуля ВРСН от 2,7 до 3,5 доля высокополимерных форм $\beta\text{-SiO}_2$ растет (~20 %) и степень их полимерности увеличивается в 2 раза. Таким образом, многокомпонентный состав ВРСН предопределяет возможность широкого варьирования структуры и свойств формируемых продуктов.

Свойства ВРСН и композиций на его основе определяются структурными изменениями, протекающими в процессе нагревания. Однако несмотря на радикальные изменения, происходящие в ВРСН при воздействии повышенных температур, в условиях медленной передачи тепловой энергии от источника к образцу и внутри него невозможно существенно ускорить протекание процессов при традиционных способах термического нагрева [1]. ВРСН являются диэлектриками с высокой способностью поглощать электромагнитную энергию СВЧ диапазона [2]. Поэтому

применение быстрого объемного нагрева ВРСН под действием электромагнитного излучения микроволнового диапазона [1; 8; 9] может привести к интенсифицированию взаимодействия компонентов раствора и реализации серии физико-химических процессов, обуславливающих индивидуальную структуру и широкий спектр свойств получаемых продуктов.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования выбран водный раствор силиката натрия марки А (силикатный модуль $n = 2,9 \pm 0,1$, где $n = [\text{SiO}_2] / [\text{Na}_2\text{O}]$).

Исследования воздействия ДН проводили в микроволновой печи при частоте 2463 ± 10 МГц. Коэффициент пропускания – 30 %, коэффициент равномерности нагрева – не менее 0,8. Объем обрабатываемых растворов составлял 100 мл. Для установления особенностей воздействия ДН водный раствор силиката натрия для сравнения нагревали в изотермических условиях до температур, получаемых при ДН. Измерения проводили сразу после нагревания или после охлаждения раствора на воздухе до 20 °С.

Исследование изменения свойств минерального раствора, протекающих под действием ДН или в изотермических условиях нагрева (ИТН), проводили по изменению динамической вязкости. Динамическую вязкость растворов определяли на ротационном вискозиметре САР 200+ (Brookfield, США) в условиях возрастающей скорости деформации (в диапазоне $3,0\text{--}1310,6$ с⁻¹) при температурах 25, 35, 50, 75 и 90 °С. По экспериментальным зависимостям вязкости от температуры (при $\tau_r = 1,0$ Па) рассчитывали энергию активации вязкого течения (или энергию активации структурообразования, ΔG):

$$\Delta G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0},$$

где R – универсальная газовая постоянная; $R = 8,314$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; T – температура, К; η – динамическая вязкость при $\tau_r = 100$ Па, Па · с; η_0 – динамическая вязкость при достаточно высокой температуре, когда энергетический барьер можно считать условно проницаемым.

Величина ΔG количественно характеризует энергию связей в структурном каркасе.

Изменение функциональной активности ВРСН после ДН или ИТН оценивали по данным краевого угла смачивания, позволяющего определить энергетическое состояние молекул на границе раздела двух фаз. Измерения краевого угла смачивания проводили на универсальном проекционном аппарате с оптической скамьей по методу непосредственного измерения угла по форме изображения находящейся на стеклянной пластине капли исследуемого раствора.

Для получения ксерогеля ВРСН после соответствующей обработки дегидратировали до постоянной массы. Полученные продукты диспергировали и фракционировали (ГОСТ 3584). Для исследований использовали фракцию продукта с дисперсностью менее 50 мкм.

Исследования структуры полученных ксерогелей проводили методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгеноструктурного анализа (РСА), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ). ИК спектры ксерогелей регистрировали на ИК спектрофотометре Nexus-5770 с фурье-преобразованием в диапазоне частот $500\text{--}4000$ см⁻¹. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 в Cu-K α излучении. Микроструктуру образцов изучали на растровом электронном микроскопе VEGA II LSH. Размер, состояние, фазовый состав порошков определяли методом ПЭМ на электронном просвечивающем микроскопе ЭМ 125. Образцы готовили по стандартным методикам.

Разрушающее напряжение при сжатии образцов определяли на разрывной машине FP-100 (ГОСТ 4651).

Экспериментальная часть. Механизм диэлектрического нагрева материалов СВЧ энергией основан на возникающих токах проводимости, которые обеспечивают нагрев материала во всем объеме. Кроме эффекта, связанного прямо с температурными факторами, наблюдается ряд явлений, которые обусловлены воздействием электромагнитного поля на объекты на молекулярном уровне и ведущие к изменению межмолекулярных связей. На рис. 1 представлены факторы, определяющие эффективность воздействия ДН на раствор.

Проведенные реологические исследования водных растворов силиката натрия, подверженных термическому воздействию, показали зависимость характера их течения от способа термо-



Рис. 1. Факторы, влияющие на эффективность диэлектрического нагрева

обработки. Нагрев ВРСН как в изотермических условиях, так и в условиях ДН, значительно снижает вязкость растворов. После ДН в образцах ВРСН значения вязкости снижаются до 60 % (рис. 2), что свидетельствует о деполимеризации полимерных форм щелочесиликатного раствора и образовании низкомолекулярных кремнекислородных продуктов. Это подтверждают и результаты изменения электропроводности. Воздействие ДН на ВРСН приводит к резкому росту электропроводности раствора, что свидетельствует о повышении количества ионов [12]. После охлаждения растворов наблюдается значительное повышение вязкости, что можно объяснить интенсифицированием физико-химических процессов, приводящих к структурированию раствора и формированию молекулярной сетки неорганического полимера [12–14].

Вязкость ВРСН, выдержанного в изотермических условиях в термостате, снижается в зависимости от времени воздействия до 30 % (рис. 3). Однако после охлаждения вязкость растворов постепенно повышается, достигая практически первоначального значения через 24 ч.

Таким образом, термообработка ВРСН первоначально приводит к снижению вязкости и повышению агрегативной устойчивости раствора, а затем – повышению вязкости. Причем после изотермического нагрева вязкость раствора возвращается к исходному значению, а после ДН наблюдается дальнейший рост вязкости, вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия, которое может быть вызвано полимеризацией кремнекислородных анионов с образованием более сложных полимерных форм. Поэтому снижение вязкости и повышение агрегативной устойчивости раствора, а также время выдержки смеси после воздействия до непосредственного использования является важным показателем нагрева с практической точки зрения.

Для количественной оценки протекающих в растворе структурных изменений проведен анализ изменения величин энергии активации вязкого течения (табл. 1) в зависимости от вида воздействия на ВРСН.

Полученные зависимости энергии активации от способа и температуры обработки, а также концентрации исходного ВРСН свидетельствуют об образовании разных по размеру кинетиче-

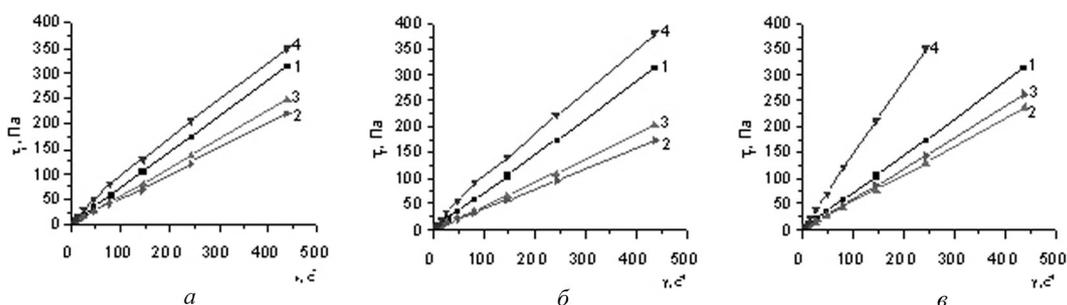


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости деформации исходного ВРСН (1) после воздействия ДН (2–4): а – ВРСН после ДН (1 мин): 2 – 2 мин ($t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 – 2 ч ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); 4 – 24 ч ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); б – ВРСН после ДН (2 мин): 2 – 2 мин ($t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 – 2 ч ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); 4 – 24 ч ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); в – ВРСН после ДН (5 мин): 2 – 2 мин ($t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 – 2 ч ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); 4 – 24 ч ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

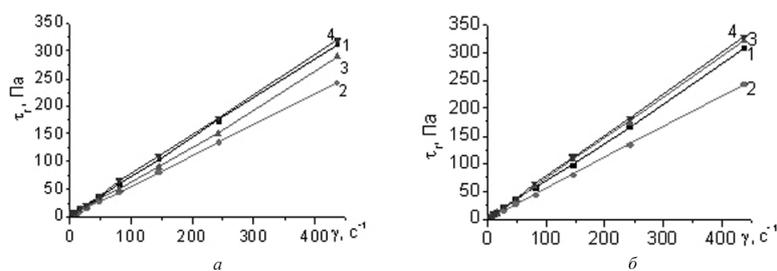


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от скорости деформации исходного ВРСН (I) после изотермического нагрева (2–4): a – 2 мин, $t = 50$ °С; b – 5 мин, $t = 90$ °С; a – ВРСН после нагрева через: 2 – 2 мин ($t = 50$ °С); 3 – 2 ч ($t = 20$ °С); 4 – 24 ч ($t = 20$ °С); b – ВРСН после нагрева через: 2 – 2 мин ($t = 90$ °С); 3 – 2 ч ($t = 20$ °С); 4 – 24 ч ($t = 20$ °С)

Т а б л и ц а 1. Влияние воздействий на структурную энергию активации ВРСН

| Концентрация ВРСН, % | Температура, °С | Энергия активации, Дж/моль | |
|----------------------|-----------------|----------------------------|----------|
| | | после ИТН | после ДН |
| 10 | 25 | 3010,5 | – |
| | 50 | 1957,0 | 180,0 |
| | 75 | 1201,0 | 132,6 |
| | 90 | 437,5 | 45,6 |
| 25 | 25 | 4283,0 | – |
| | 50 | 3885,0 | 341,5 |
| | 75 | 2392,4 | 196,7 |
| | 90 | 890,5 | 76,5 |
| 50 | 25 | 14507,0 | – |
| | 50 | 13338,0 | 1019,5 |
| | 75 | 10758,4 | 695,4 |
| | 90 | 8155,0 | 370,5 |

ских единиц течения. Размеры кинетических единиц увеличиваются с ростом концентрации раствора и снижаются при повышении температуры. Следует отметить, что при сохранении основных зависимостей, основное влияние оказывает способ нагрева. Резкое изменение энергии активации после ДН связано, по-видимому, со скачкообразным изменением степени ассоциации молекул в ВРСН и подтверждает предположение об образовании низкомолекулярных кремнекислородных продуктов и разрушении мицелл и полимерных форм ВРСН. ДН приводит к уменьшению энергии активации течения ВРСН до 66 раз, что в 10–20 раз больше, чем после изотермического процесса нагрева.

Изменение динамической вязкости ВРСН после ДН согласуется с изменением краевого угла смачивания (табл. 2). Воздействие ДН приводит к повышению смачивающей способности ВРСН, вследствие образования более низкомолекулярных кремнекислородных продуктов и повышения функциональной активности раствора.

Т а б л и ц а 2. Изменение смачивающей способности ВРСН после ДН

| Время воздействия ДН, мин | 0 | 1 | 2 | 5 | 30 |
|--|----|----|----|----|----|
| Угол смачивания ВРСН покровного стекла | 32 | 28 | 20 | 15 | 8 |

Сопоставление ИК спектров ксерогелей, полученных из исходного и термообработанных ВРСН, позволил получить данные о структуре продуктов в зависимости от способа их формирования. ИК спектр ксерогеля, полученного из исходного ВРСН сушкой при 25 °С, характеризуется присутствием полос поглощения в области 850–930 и 950–1050 см^{-1} , обусловленных внутренними колебаниями атомов в тетраэдрах SiO_4^{4-} , и 1350–1500 см^{-1} , связанных с образованием Na_2CO_3 при поглощении углекислого газа из воздуха [12; 14]. В ИК спектрах ксерогелей, полученных из ВРСН при использовании изотермического процесса нагрева, присутствуют интенсивные широкие полосы в области 900–1200 см^{-1} , обусловленные внутренними колебаниями

атомов в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и свидетельствующие о протекании в системе процесса полимеризации силикат-анионов. Расширение в спектрах основной полосы в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, по сравнению со спектром исходного ксерогеля, связано с образованием структурных группировок с близкими частотами колебаний, увеличением длины кремнекислородной цепи и переходом к более сложному строению. Появление после воздействия ДН полосы с максимумом в области $\sim 1020\text{ см}^{-1}$ связано с образованием циклических полисиликатов, а полос ~ 850 и 866 см^{-1} при смещении полос с максимумами 1008 и 1059 см^{-1} в высокочастотную область и заострение пиков – с повышением доли Si–O–Si-связей. Процесс карбонатизации при формировании ксерогелей из термообработанных растворов значительно замедляется, причем наиболее эффективным является изотермический процесс нагрева.

Изучение ксерогелей методом РСА подтвердило влияние способа термообработки ВРСН на структуру формируемых порошков (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий ксерогелей, полученных из ВРСН

| Ксерогель 1* | | Ксерогель 2** | | Ксерогель 3*** | |
|--------------|--------------|---------------|--------------|----------------|--------------|
| <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % |
| 5,4 | 46 | | | | |
| | | 5,28 | 14,7 | 5,3 | 24 |
| 3,83 | 44 | | | | |
| 3,16 | 44 | | | | |
| 3,09 | 36 | 3,07 | 14 | | |
| 2,96 | 36 | | | | |
| 2,75 | 100 | 2,77 | 100 | 2,77 | 100 |
| 2,68 | 50 | 2,67 | 60,4 | 2,68 | 54 |
| 2,46 | 35 | 2,46 | 25 | 2,48 | 28 |
| 2,38 | 65 | 2,38 | 44 | 2,38 | 66 |
| 2,25 | 17 | 2,25 | 15 | 2,25 | 17 |
| 2,19 | 18 | 2,06 | 12 | 2,19 | 18 |
| 2,07 | 15 | 2,01 | 24 | 2,07 | 15 |
| 2,01 | 33 | 1,90 | 13 | 2,01 | 33 |
| | | 1,74 | 10 | | |
| | | 1,65 | 10 | | |
| | | 1,62 | 19 | | |

П р и м е ч а н и я: * – получен из ВРСН при стандартных условиях; ** – получен из ВРСН при воздействии ДН до полной дегидратации продукта; *** – получен из ВРСН дегидратацией при $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Рентгенограммы ксерогелей ВРСН, полученных при стандартных условиях и в условиях дополнительного нагрева, представляют картины рассеяния аморфно-кристаллическими веществами. На дифрактограммах наблюдаются интенсивные пики с максимумами при $25,4^\circ$ (при получении ксерогеля при $25\text{ }^\circ\text{C}$) и $27,69^\circ$ (при получении ксерогеля при ДН или ИТН). Следует отметить, что ДН приводит к повышению степени кристаллическости ксерогеля. Кроме того, зафиксировано, что картина рассеяния образца, полученного из ВРСН при воздействии ДН, значительно отличается от образцов, полученных при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе или ИТН: 1 – на дифрактограмме появляется дополнительный диффузный максимум под углом рассеяния $8,65^\circ$; 2 – уменьшается интенсивность основного диффузного максимума по сравнению с интенсивностями линий кристаллической фазы. Дополнительный максимум, по всей вероятности, обусловлен когерентным рассеянием регулярно расположенными ультрадисперсными частицами кремнезема примерно одного и того же размера (радиусом $\sim 5\text{ \AA}$), к образованию которых приводит воздействие ДН на ВРСН на стадии перехода из золя в гель [15].

Изучение структуры ксерогелей методами ПЭМ и РСА показало, что при $25\text{ }^\circ\text{C}$ или изотермическом нагреве ВРСН формируются слоистые аморфные и кристаллические полимерные

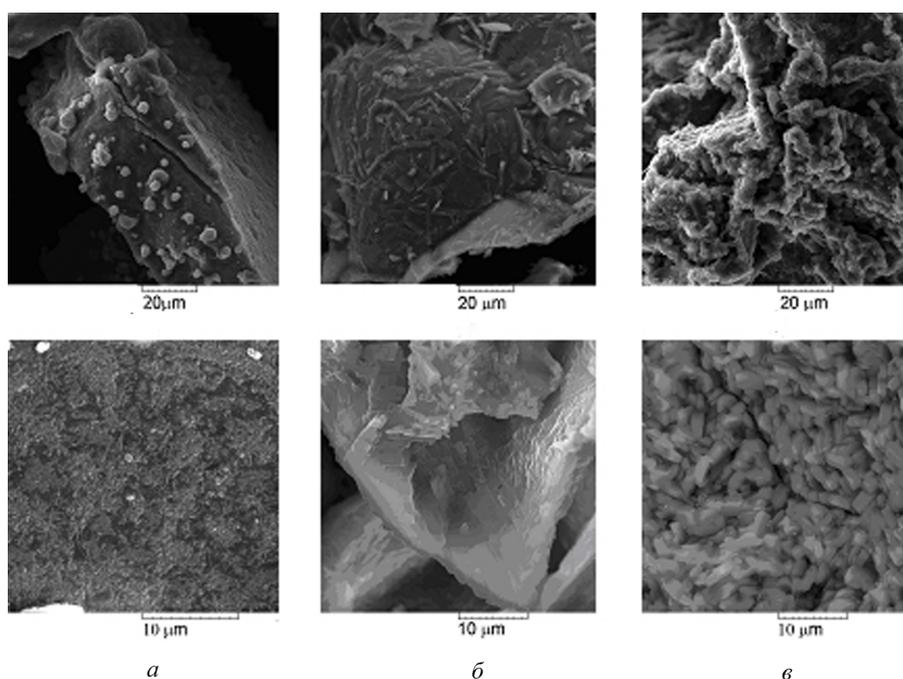


Рис. 4. Микроструктура ксерогелей, полученных из ВРСН. Условия получения: *a* – стандартные; *б* – при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до пост. массы; *в* – ДН до пост. массы

фазы $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (*abc*) размером $\sim 3,5$ мкм с дисперсными включениями частиц SiO_2 (аморфн. и крист.) размером 20–25 нм. Нанокристаллы SiO_2 формируются в форме stishovite (Tetr, Prim; с параметрами решеток $a = 4,148$; $b = 2,657$ и $a = 4,169$; $b = 2,665$).

При включении в процесс формирования ксерогеля ДН из ВРСН образуется кристаллический $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (*abc* и monoclinic) с включениями аморфных частиц SiO_2 размером до 20 нм. Нанокристаллы SiO_2 формируются в форме stishovite (Tetr, Prim; $a = 4,148$ и $b = 2,657$) и tridymite (Hex, Prim; $a = 5,046$; $c = 8,236$) [12–14].

Кроме того, РФА показал, что в состав всех полученных ксерогелей входит кристаллическая фаза, соответствующая $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В процессе хранения в лабораторных условиях в образцах происходит образование фазы $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Анализ микроструктуры ксерогелей показывает, что воздействие ДН по сравнению с ИТН приводит к формированию продукта с более низкой пористостью (рис. 4, *б*, *в*), что обусловлено быстрым разогревом раствора и его активированием, способствующим интенсификации межмолекулярных взаимодействий. Образующиеся кристаллы SiO_2 и карбоната натрия являются центрами кристаллизации. Поскольку их концентрация значительно выше, чем в растворе после ИТН (согласно ИКС процесс карбонатизации после ДН протекает более интенсивно), высокоскоростной ДН повышает плотность упаковки формирующихся кремнекислородных фрагментов, чему также способствует удаление воздуха из пор после разрыхления продукта в условиях ДН. Увеличение времени воздействия ДН ведет к росту величины насыпной плотно-

Т а б л и ц а 4. Влияние вида обработки ВРСН на прочность отвержденного материала

| Вид обработки раствора* | Режим обработки | | Прочность** при сжатии, МПа |
|--------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | время | температура, $^{\circ}\text{C}$ | |
| Изотермический процесс нагрева | до пост. массы | 25 | 6,07 |
| | до пост. массы | 90 | 6,10 |
| Диэлектрический нагрев | 1 мин | 35 | 11,9 |
| | 2 мин | 70 | 12,1 |
| | 5 мин | 90 | 12,0 |

П р и м е ч а н и я: * – объем раствора 100 мл; ** – прессование образцов: $P = 15$ МПа, $t = 5$ мин.

сти получаемых дисперсных порошков и снижению их удельной поверхности. Все ксерогели, полученные в условиях ДН, растворимы в воде, в отличие от ксерогелей, сформированных при термическом воздействии независимо от температуры.

Таким образом, различные способы термического воздействия на ВРСН приводят к существенному изменению структуры и фазового состава формируемых продуктов, которые обуславливают изменения механической прочности образцов (табл. 4).

Прочность материала возрастает при замене изотермического процесса нагрева на ДН, а также при увеличении времени воздействия. Наибольшее упрочнение отвержденного образца достигается после обработки водного раствора силиката натрия ДН в течение 2 мин. Полученный эффект в упрочнении материала обусловлен воздействием ДН на процессы, протекающие при структурировании ВРСН.

Заключение. Таким образом, воздействие диэлектрического нагрева на водный раствор силиката натрия является специфическим и значительно отличается от влияния изотермического процесса нагрева. Термообработка ВРСН приводит на первом этапе к снижению структурной энергии активации вязкого течения (после ДН – от 39 до 66 раз, после ИТН – в 1,8–6,9 раз) и вязкости, вследствие образования низкомолекулярных кремнекислородных продуктов, обеспечивающих агрегативную устойчивость раствора. На втором этапе силикат-анионы полимеризуются (вязкость возрастает в 6–8 раз). Вид воздействия определяет кинетику процесса структурообразования ВРСН, а также фазовый состав и морфологию сформированных ксерогелей. Подбор технологических режимов получения ксерогелей позволяет увеличить прочность материала до 2 раз.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ (грант Т13-098).

Литература

1. Кубракова И. В. // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 4. С. 327–339.
2. Кингстон Г. М., Джесси Л. Б. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика. М., 1991.
3. Кубракова И. В. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 12. С. 2439–2449.
4. Kingston H. M., Haswell S. J. Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications. Washington, 1997.
5. Tierney J. P., Lindström P. Microwave-Assisted Organic Synthesis. Oxford, 2005.
6. Калганова С. Г. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Саратов, 2009. – 59 с.
7. Шавшукова С. Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2003. – 26 с.
8. Брыков А. С. Синтез и активация силикатных вяжущих систем методом диэлектрического нагрева водных дисперсий: дис. ... д-ра техн. наук. Санкт-Петербург, 2006. – 308 с.
9. Brykov A. S., Rikenglaz L. I. // J. Microwave Power and Electromagnetic Energy. 2000. Vol. 35, N 3. P. 191–196.
10. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М., 2006.
11. Корнеев В. И., Данилов В. В., Медведева И. Н., Нуждина Н. И. // ЖПХ. 1997. Т. 70, вып. 2. С. 220–224.
12. Кудина Е. Ф., Плещачевский Ю. М. // Докл. НАН Беларуси. 2009. Т. 53, № 2. С. 57–64.
13. Кудина Е. Ф. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології: зб. наук. праць. Київ, 2011. Т. 9, № 2. С. 473–488.
14. Kudina E. F., Pechersky G. G. // Resin Composites: Properties, Production and Application. New York, 2011. Ch. 3. P. 101–128.
15. Васильева Н. С., Алешина Л. А., Фофанов А. Д., Кудина Е. Ф. // Материалы, технологии, инструменты. 2011. Т. 16, № 4. С. 89–94.

E. F. KUDINA

kudina_mpri@tut.by

PECULIARITIES OF DIELECTRIC HEATING OF THE ALKALI-SILICATE SOLUTION

Summary

The effect of dielectric and isothermal heating on the properties of the sodium silicate aqueous solution and the resultant xerogels has been studied in the comparative investigations. It was proved that the viscosity of the solution undergoes changes in two stages. The type of interactions predetermines the structural energy of activation of the viscous flow and the kinetics of structure formation processes in the sodium silicate aqueous solution, phase composition and morphology of the formed xerogels.

УДК 621.7:621.8:621.9:536.75

М. Л. ХЕЙФЕЦ

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В МЕТАЛЛАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ, ДЕФОРМАЦИОННЫХ И КОМБИНИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

(Представлено академиком П. А. Витязем)

Государственное научно-производственное объединение «Центр»
НАН Беларуси, Минск

Поступило 17.03.2014

Введение. Для обеспечения эксплуатационных свойств металлов и сплавов необходимо, чтобы в результате термических, деформационных или других интенсивных воздействий в них произошли необратимые изменения, обусловленные фазовыми переходами. Если материал после интенсивных воздействий находится в структурно неравновесном состоянии, то обработка тоже необходима, хотя фазовые превращения в нем не происходят [1].

Изменения строения и свойств структур металлов и сплавов во времени определяются прежде всего температурой, а также давлением и другими интенсивными факторами их образования [2]. Происходящие при обработке процессы описываются теорией термической обработки металлов, отражающей кинетику превращений при различных температурах и влияющие на ее ход факторы [3]. Всестороннее давление до настоящего времени активно не применялось для управления структурообразованием в материалах [4]. Сдерживают применение обработки давлением для формирования структур в металлах и сплавах технологические сложности управления процессом и недостаточная ясность, насколько эффективно может быть использовано давление для получения особых свойств материалов [5].

Выпускаемое в настоящее время оборудование для литья под давлением с управляемой кристаллизацией расплава позволяет использовать комплексно не только охлаждение, но и давление для управления структурообразованием в металлах и сплавах. Наиболее перспективно разработанное для центробежного литья промышленное оборудование, расширяющее технологические возможности управления процессом путем плавного изменения скорости вращения ротора и обеспечивающее за счет громадного центростремительного ускорения (50–300g) высокие давления при кристаллизации расплава [6]. Полученные при литье на таком оборудовании наноструктурные материалы свидетельствуют о перспективности использования режимов структурообразования с изменением давления для получения особых свойств материалов [7].

Цель работы – представить с позиций единого формализма, основанного на комплексном синергетическом анализе, фазовые переходы и структурообразование при термических операциях, механической обработке давлением и термомеханических воздействиях для формирования теоретических основ технологических процессов образования структур и фаз в металлах и сплавах при использовании режимов кристаллизации с изменением давления.

Синергетическая концепция состояния термодинамической системы. Для определения доминирующих процессов структурообразования при интенсивных воздействиях целесообразно применить синергетическую концепцию, использующую понятие моды непрерывной случайной величины контролируемого параметра [8].

Под модой понимают такое значение параметра, при котором плотность его распределения имеет максимум. Согласно синергетической концепции, устойчивые моды подстраиваются под доминирующие неустойчивые моды и в результате могут быть исключены. Это приводит к резкому сокращению числа контролируемых параметров – степеней свободы термодинамической

системы. Оставшиеся неустойчивые моды могут служить в качестве параметров порядка, определяющих процессы структурообразования [9].

Получившиеся в результате такого сокращения параметров уравнения состояния термодинамических систем группируются в несколько универсальных классов вида [8; 9]

$$\frac{\partial}{\partial \tau} U = G(U, \nabla U) + D \nabla^2 U + F(\tau),$$

где U – контролируемый параметр; τ – текущее время; G – нелинейная функция U и возможно градиента U ; D – коэффициент, описывающий диффузию, когда его значение действительно, или описывающий распространение волн при мнимом значении; F – флуктуирующие силы, обусловленные взаимодействием с внешней средой и диссипацией внутри системы.

Уравнения такого вида схожи с уравнениями, описывающими фазовые переходы первого и второго рода. В соответствии с синергетической концепцией фазовые переходы происходят в результате самоорганизации, процесс которой описывается тремя степенями свободы, отвечающими параметру порядка (Π), сопряженному (C) ему полю и управляющему (Y) параметру [9].

Использовать единственную степень свободы – параметр порядка, возможно для описания только квазистатического фазового превращения. В системах, значительно удаленных от состояния термодинамического равновесия, каждая из указанных степеней свободы приобретает самостоятельное значение. В них процессы самоорганизации складываются в результате конкуренции положительной обратной связи параметра порядка с управляющим параметром и отрицательной обратной связи с сопряженным полем. В результате, кроме процесса релаксации к равновесному состоянию в течение времени τ^p при участии двух степеней свободы может реализовываться автоколебательный режим, а при участии трех – возможен переход в хаотическое состояние [8; 9].

Таким образом, состояние термодинамических систем при интенсивной обработке и эксплуатации характеризуется несколькими режимами [10; 11]:

запоминания – который определяется «замороженным» беспорядком при переходе из неупорядоченного состояния и реализуется, когда время релаксации параметра порядка окажется намного меньше остальных времен ($\tau_{\Pi}^p \ll \tau_Y^p$ и $\tau_{\Pi}^p \ll \tau_C^p$);

релаксационный – реализуется, когда время релаксации параметра порядка намного превосходит времена релаксации остальных степеней свободы ($\tau_{\Pi}^p \gg \tau_Y^p$ и $\tau_{\Pi}^p \gg \tau_C^p$);

автоколебательный – который требует соизмеримости характерных времен изменения параметра порядка и управляющего параметра или сопряженного поля ($\tau_{\Pi}^p \ll \tau_Y^p$ или $\tau_{\Pi}^p \ll \tau_C^p$);

стохастический – характеризуется странным аттрактором и возможен при соизмеримости времен всех трех степеней свободы ($\tau_Y^p \ll \tau_{\Pi}^p \ll \tau_C^p$).

Доминирующие процессы структурообразования определяются интенсивностью во времени переноса энергии и вещества в неравновесных термодинамических системах. Стабильность формирования структур обеспечивается управлением устойчивостью процессов интенсивной обработки и эксплуатации путем применения положительных и отрицательных обратных связей [11; 12].

Режимы термической обработки металлов и сплавов. Цель любого процесса термической обработки состоит в том, чтобы нагревом (или охлаждением при закалке холодом) до определенной температуры и последующим ее изменением обеспечить желаемое строение материала [1]. Режим термической обработки характеризуется следующими основными параметрами: температурой нагрева и временем выдержки при ней, скоростями нагрева и охлаждения материала [4].

Все виды термической обработки металлов и сплавов по А. А. Бочвару [2] разделены на четыре основные группы операций, которые, согласно синергетической концепции структурообразования, можно связать с режимами поведения термодинамической системы.

Режимы определяются временами релаксации τ^p : параметра порядка (Π) при охлаждении, сопряженного (C) с ним параметра структурообразования и управляющего (Y) термообработкой параметра – нагрева. Наличие двух степеней свободы определяет термический цикл, а трех – сопровождение цикла фазовыми переходами.

В результате реализуются группы операций термической обработки [2; 4]:

закалка – нагрев выше температуры превращения с последующим быстрым охлаждением для получения структурно неустойчивого состояния;

отпуск – нагрев закаленного материала ниже температуры превращения с последующим охлаждением для получения более устойчивого структурного состояния;

отжиг первого рода – нагрев материала в неустойчивом состоянии после предшествовавшей обработки, с последующим медленным охлаждением, приводящий в более устойчивое структурное состояние;

отжиг второго рода – нагрев выше температуры превращения с последующим медленным охлаждением для получения структурно устойчивого состояния.

Группы операций термической обработки могут быть связаны с режимами равновесия термодинамической системы [12; 13]. Из шести возможных состояний равновесия управляемой двухпараметрической системы не наблюдается только самое стабильное – устойчивый узел (УУ) [13]. Закалке соответствует режим – неустойчивый узел (НУ). Из этого, самого неустойчивого состояния, система через режим – неустойчивый фокус (НФ) переходит в процессе отпуска или отжига первого рода к состояниям, характеризующимся режимами устойчивого фокуса (УФ) или предельного цикла (ПЦ). Фазовые превращения при отпуске второго рода после закалки переводят термодинамическую систему из состояния с режимом НУ в состояние, характеризующееся режимом неустойчивое седло (НС).

Рассмотренные режимы равновесных состояний термодинамической системы НУ и НС особенно ярко наблюдаются при интенсивной термической обработке. Так, образование модифицированной структуры титанового сплава на максимальной площади при электронно-лучевой поверхностной обработке характеризуется режимом НУ, трансформирующимся в предельный цикл. Формирование поверхности раздела границы плавления описывается режимом НС. Движения от поверхности раздела в противоположных направлениях путем теплопроводности и конвекции тепловых потоков стабилизируют состояние различных фаз системы [12; 13]. Изменение режимов состояния системы можно наблюдать по зависимости микротвердости структур от глубины проникновения поверхностных воздействий, которые характеризуются физико-химическими превращениями в поверхностном слое титановых сплавов [12].

Режимы механической обработки металлов давлением. Фазовые превращения, используемые при термической обработке, обусловлены, прежде всего, изменением температуры, однако варьируя другой термодинамический параметр – давление, можно получать структурные превращения, которые не проявляются при неизменном давлении [1; 4].

Виды обработки металлов давлением аналогично видам термической обработки можно, согласно синергетической концепции структурообразования, разделить на четыре основные группы операций, связанные с режимами поведения термодинамической системы [6; 13].

Режимы обработки давлением также определяются временами τ^p : параметра порядка (П) при релаксации напряжений (снятии нагрузки), сопряженного (С) с ним параметра структурообразования и управляющего (У) механической обработкой параметра – давления. Две степени свободы определяют циклическое упрочнение или разупрочнение, а три – стохастический наклеп или разрушение.

В результате выделяются процессы обработки материалов давлением, соответствующие различным участкам обобщенной кривой «деформация–напряжение» [14]:

ударное нагружение – локальное или всестороннее давление для формирования за короткий промежуток времени напряженного состояния и образования деформационных структур или разрушения;

релаксация напряжений – отсутствие давления после предварительного нагружения, сопровождающееся снятием внутренних напряжений и формированием за длительный промежуток времени более равновесных структур;

наклеп циклический – создание деформационных структур путем циклического во времени формирования напряженного состояния в результате приложения и снятия нагрузки;

наклеп стохастический – создание деформационных структур путем аперiodического во времени формирования напряженного состояния в результате стохастического нагружения.

Процессы обработки металлов давлением также как и термические связаны с режимами равновесия термодинамической системы [13]. Результаты исследований механической обработки металлов и сплавов показали, что возможны два режима равновесных состояний: неустойчивый узел и неустойчивое седло [12; 13]. При режиме НУ динамические параметры рабочей зоны технологической системы удаляются от положения равновесия. Система совершает аperiodические самовозбуждающиеся движения, которые переходят в устойчивые автоколебания предельного цикла. В режиме НС при малых отклонениях динамические параметры системы удаляются от положения равновесия и приближаются в заданных направлениях к стабильным состояниям. Анализ образования структур поверхностного слоя в процессе механической обработки при исследовании влияния устойчивости динамических характеристик на формирование параметров качества показал возможность использования режимов НУ при черновой обработке и позволил рекомендовать режимы НС для чистовой обработки поверхности материала [12; 13].

Режимы состояния трибологической системы. Совместное действие термических и деформационных факторов описывает деструкцию материала поверхностного слоя и отражает самоорганизацию процессов изнашивания деталей машин и их сопряжений [11; 13; 14].

Процесс изнашивания обладает последствием, если модуль и направление вектора изнашивания $\varphi(X, t)$ в момент времени t зависят не только от модуля и направления вектора нагрузки X в данный момент времени, но и от модуля и направления вектора X в прошедшее время $\tau < t$, а также от величины износа U трущихся поверхностей за отрезок времени $[0, t]$. Для *процесса изнашивания без последствия* характерно то, что модуль и направление вектора $\varphi(X, t)$ в момент времени t зависят от модуля и направления вектора X только в данный момент [15].

В зависимости от времени τ_p , в течение которого сохраняются изменения процесса утраты работоспособности, связанные с предысторией эксплуатации изделия, различают два вида последствий: *первого* и *второго рода* [14; 15]. Последствие первого рода характеризуется тем, что изменения в процессе утраты работоспособности изделия, обусловленные предысторией нагрузочного воздействия X , сохраняются в течение всего срока службы изделия τ_d , т. е. $\tau_p \geq \tau_d$. Если $\tau_p < \tau_d$, то имеет место процесс с «затухающей памятью» – последствие второго рода.

Зависимости износа и разрушения материала поверхности деталей машин от продолжительности работы t отличаются друг от друга видом связей между управляющим (У) параметром – нагрузочным воздействием X и сопряженной (С) с ним интенсивностью изнашивания J . Выбор H – параметра порядка (П) в каждом конкретном случае обусловлен видом связи между определяющим параметром H , по которому производится оценка ресурса работоспособности исследуемого изделия и накопленным износом U [14; 15].

Рассмотрим различные связи между внешними воздействиями и параметрами термодинамической системы f_H , а также между характеристиками процесса утраты работоспособности g_H .

В случае, когда сопряженная параметру порядка H интенсивность изнашивания J зависит только от величины нагрузочного воздействия X :

$$\begin{cases} J(t) = f_H(X(t)), \\ H(t) = g_H(X(t), U(t), t). \end{cases}$$

Рассматривая изнашивание как непрерывный стохастический процесс, получаем изнашивание *без последствия*. При постоянных условиях трения приращение износа $U(\Delta t) = U(t + \Delta t) - U(t)$ не зависит от времени (процесс с независимыми приращениями), следовательно, скорость изнашивания стационарна в период времени τ [14; 15]. Поэтому такой процесс изнашивания описывается режимом с *запоминанием* ($\tau_H^p \ll \tau_U^p$ и $\tau_H^p \ll \tau_C^p$), характеризующимся состоянием НУ.

Процессы утраты работоспособности деталей в периоды приработки и катастрофического разрушения поверхностных слоев не могут быть описаны с помощью приведенных уравнений, так как интенсивности изнашивания J в эти периоды не являются постоянными, а зависят от величин накопленного износа U трущихся поверхностей.

При изменении нагрузочного воздействия в изнашивании трущихся поверхностей [15] в виде особого переходного периода $[t_0, t_1]$ интенсивность изнашивания J отличается от тех значений, которые она принимала при предыдущем уровне нагрузочного воздействия X_{i-1} , и от значения, соответствующего новому уровню X_i :

$$J(t) = \begin{cases} f_H(X_i, X_{i-1}, \dots, X_{i-n}, t), & t_0 \leq t \leq t_1, \\ f_H(X_i, t), & t > t_1. \end{cases}$$

Возникновение переходных периодов с *последствием второго рода* объясняется несколькими причинами [14; 15]: изменением удельных давлений в зоне контакта деталей при переходе с одного уровня нагрузочного воздействия на другой и связанной с этим «вторичной приработкой» трущихся поверхностей; постепенным восстановлением соответствия между величиной нагрузочного воздействия и распределением смазки и продуктов износа на трущихся поверхностях.

Поэтому процессы изнашивания в переходные периоды $[t_0, t_1]$ характеризуются сильной корреляционной связью между приращениями износа $U_i(\Delta t)$ и $U_{i+1}(\Delta t)$ [14; 15]. В связи с этим их следует рассматривать как *релаксационные* ($\tau_{\Pi}^p \gg \tau_{\gamma}^p$ и $\tau_{\Pi}^p \gg \tau_C^p$), тяготеющие к режиму УФ с характерным периодом $[t_0, t_1]$.

В случаях, когда интенсивность изнашивания J зависит как от величины нагрузочного воздействия X , так и от величины накопленного износа U , к рассматриваемому моменту времени t :

$$\begin{cases} J(t) = f_H(X(t), U(t), t), \\ H(t) = g_H(X(t), U(t), t); \end{cases}$$

а при явном учете обратной связи нагрузочного воздействия X^* с износом U :

$$\begin{cases} J(t) = f_H(X^*(t), U(t), t), \\ H(t) = g_H(X^*(t), U(t), t), \\ X^*(t) = q_H(X(t), U(t), t). \end{cases}$$

Изменения в период времени τ интенсивности изнашивания J трущихся сопряжений при постоянном нагрузочном воздействии на входе термодинамической системы X могут быть вызваны двумя группами причин [14; 15]:

не учитываемыми явно обратную связь нагрузки X с износом U , такими как различие физико-механических свойств материала по глубине поверхностного слоя изделия; увеличение в процессе эксплуатации концентрации продуктов износа; старение смазочных материалов, приводящее к ухудшению их трибологических свойств, к изменению теплового режима работы сопряжения и к смене видов изнашивания трущихся поверхностей и т. п.;

учитываемыми изменения зависимости q_H нагрузочного воздействия X^* на детали узла трения в результате износа сопряжения U , которые связаны с увеличением зазоров в трущихся сопряжениях; с трансформацией макрогеометрии поверхностей трения при изнашивании и корoblении деталей; с изменением контактной жесткости подвижных стыков и др.

Рассматриваемые процессы утраты работоспособности с *последствием первого рода* относятся к процессам с сильной корреляцией, у которых существует определенная связь между величинами параметра порядка $H_i(\Delta t)$ и $H_{i+1}(\Delta t)$ даже при сравнительно больших $\tau = t_{i+1} - t_i$. Здесь $H_i(\Delta t) = H(t_i + \Delta t) - H(t_i)$, $H_{i+1}(\Delta t) = H(t_{i+1} + \Delta t) - H(t_{i+1})$, $t_i < t_{i+1}$.

Вследствие этого процессы утраты работоспособности, вызванные первой и второй группами причин, описываются состояниями с двумя и тремя степенями свободы термодинамической системы характеризующимся *автоколебательным* ($\tau_{\Pi}^p \gg \tau_{\gamma}^p$ или $\tau_{\Pi}^p \gg \tau_C^p$), тяготеющим к ПЦ, и *стохастическим* ($\tau_{\gamma}^p \gg \tau_{\Pi}^p \gg \tau_C^p$), тяготеющим к НС режимам.

Определение режимов состояния открытой термодинамической системы в зависимости от условий эксплуатации машины позволяет рациональным образом целенаправленно проектировать детали трибосопряжений.

Заключение. Таким образом, с позиций единого формализма, основанного на комплексном синергетическом анализе, представлены фазовые переходы и структурообразование в металлах и сплавах при термических операциях, механической обработке давлением и термомеханических воздействиях при эксплуатации.

Установлено, что времена релаксации параметров порядка для процессов охлаждения материалов и релаксации напряжений, сопряженных им процессов структурообразования, управляющих параметров нагрева и давления определяют режимы поведения термодинамической системы.

На основе выделения характерных времен релаксации параметров порядка для процессов охлаждения материалов и релаксации напряжений определены группы операций термической обработки, механической обработки давлением и группы процессов утраты работоспособности, связанные со структурообразованием в материалах.

Показаны перспективы интенсификации процессов структурообразования при обработке материалов, реализующие целесообразное сочетание управляющих параметров и рациональные режимы нагрева и деформационных воздействий при комбинированной термомеханической обработке литьем под давлением (в том числе центробежным).

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ (Т14Р-198) и РФФИ (14-08-90011).

Литература

1. Арзамасов Б. Н., Крашенинников А. И., Пастухова Ж. П., Рахитадт А. Г. Научные основы материаловедения. М., 1994.
2. Бочвар А. А. Основы термической обработки сплавов. М.; Л., 1940.
3. Штейнберг С. С. Термическая обработка стали. М., 1945.
4. Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М., 1960.
5. Лысак Л. И., Николин Б. И. Физические основы термической обработки стали. К., 1975.
6. Хейфец М. Л. // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте. Киев, 2014. С. 252–255.
7. Витязь П. А., Комаров А. И., Комарова В. И. и др. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Минск, 2013. Кн. 3. С. 105–115.
8. Хакен Г. Синергетика. М., 1980.
9. Олемской А. И., Коплык И. В. // Успехи физических наук. 1995. Т. 165, № 10. С. 1105–1144.
10. Яцерицын П. И., Аверченков А. И., Хейфец М. Л., Кухта С. В. // Докл. НАН Беларуси. 2001. Т. 45, № 4. С. 106–109.
11. Яцерицын П. И., Хейфец М. Л., Клименко С. А., Васильев А. С. // Докл. НАН Беларуси. 2005. Т. 49, № 2. С. 111–116.
12. Гордиенко А. И., Кожуро Л. М., Хейфец М. Л., Кухта С. В. // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48, № 4. С. 107–110.
13. Хейфец М. Л. Проектирование процессов комбинированной обработки. М., 2005.
14. Технологические и эксплуатационные методы обеспечения качества машин / под ред. П. А. Витязя. Минск, 2010.
15. Яцерицын П. И., Скорынин Ю. В. Работоспособность узлов трения машин. Минск, 1984.

M. L. KHEIFETZ

mlk-z@mail.ru

SYNERGETIC ANALYSIS OF STRUCTURE FORMATION AT TERMICAL, DEFORMATION AND COMBINED TREATMENT OF METALS

Summary

A comparative analysis of structures self-organizing under intense complex technological and operational impacts by separating in time the order parameters with cooling surfaces of materials or unloading goods from the definition of sustainable modes of state of a thermodynamic system has been performed. The ways of structure formation intensification in the processing of metals and alloys that implements a combination of the control parameters of thermal and deformation effects have been developed.

СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ

УДК 316.33:321

Н. А. БАРАНОВСКИЙ

**СОЦИАЛЬНО-ПРАВОВАЯ СИСТЕМА ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ПРАВОНАРУШЕНИЙ
НЕСОВЕРШЕННОЛЕТНИХ И ЮВЕНАЛЬНОГО ПРАВОСУДИЯ***(Представлено академиком Е. М. Бабосовым)**Институт социологии НАН Беларуси, Минск**Поступило 27.01.2014*

Введение. Современный этап в развитии белорусского общества – период постсоветского транзитивного развития, социальной модернизации и становления основ многоукладной государственно-рыночной экономики, социально ориентированного правового государства и демократического общества. Переходные периоды в развитии любого общества всегда связаны с социальными катаклизмами и кризисами, которые приносят существенные дезорганизующие изменения в систему общественных отношений, психологию, поведение и образ жизни населения. Наиболее восприимчивой и подверженной этим деструктивным влияниям является молодежь, у которой в условиях значительной социальной неопределенности активизируются дезадаптационные процессы в социализации личности, формируются социально-негативные личностные качества и свойства, происходит значительная деформация системы ценностных ориентаций, мировоззрения и образа жизни. Все эти деструктивные социальные, культурные и психологические процессы обуславливают массовую распространенность среди молодежи различных социальных девиаций (аморальных поступков, преступлений и других правонарушений). Согласно данным статистики и социологических исследований, преступность несовершеннолетних в современной Беларуси, несмотря на некоторые позитивные количественные изменения, происходящие в последнее десятилетие, остается серьезной социальной проблемой.

Эффективная социально-практическая деятельность государственных органов и общественных организаций по предупреждению и снижению уровня правонарушений несовершеннолетних, а также их негативных социальных последствий, защите прав и законных интересов граждан, укреплению правопорядка обуславливают актуальную социальную потребность проведения социолого-криминологических исследований закономерностей и особенностей этиологии правонарушений несовершеннолетних, т. е. их генезиса (происхождения и развития) и детерминации (обусловленности и причинности). Научное знание всего комплекса факторов, причин и условий, которые в совокупности обуславливают правонарушения несовершеннолетних, позволит разработать теоретическую концепцию и научно-прикладную модель эффективной системы профилактической работы с несовершеннолетними правонарушителями в Республике Беларусь.

Правонарушения несовершеннолетних – системное образование, которое комплексно детерминируется *социумом* (системой социальных структур, институтов, отношений, процессов и конкретных жизненных ситуаций); *личностью правонарушителей и жертв правонарушений* (системой их социально-демографических, социально-статусных, социокультурных, психологических и биогенетических свойств и качеств, а также особенностями поведения и образа жизни); *системой деструктивных личностно-социальных взаимодействий (интеракций)* несовершеннолетних правонарушителей с другими людьми и социальной средой. Социально-личностные взаимодействия структурно и функционально интегрированы и составляют четыре уровня социальной детерминации: 1) макросоциальная среда формирования и жизнедеятельности несовер-

шеннолетних правонарушителей; 2) уровень общностей и институтов микросоциальной среды жизнедеятельности и воспитания несовершеннолетних; 3) социально-ситуационный уровень; 4) индивидуально-личностный и поведенческий уровень.

Таким образом, социально-детерминационный комплекс правонарушений несовершеннолетних образуют факторы, причины и условия, относящиеся к области социальной среды, качеств и свойств личности, взаимодействий личности с социальной и культурной средой. При этом нельзя абсолютизировать социальные детерминанты и игнорировать личностные или, наоборот, абсолютизировать биопсихологические и преуменьшать роль социальных детерминант. В системе детерминации правонарушений несовершеннолетних обязательно присутствуют и функционируют социальные и личностные детерминанты, которые взаимодействуют друг с другом. И только в процессе такого взаимодействия формируется и реализуется противоправное поведение, являющееся, в конечном счете, результатом динамического деструктивного взаимодействия (интеракции) личности с природной, социальной и культурной средой. Следовательно, система социальной детерминации правонарушений несовершеннолетних – объективно-субъективный процесс функционирования социальных, личностных и личностно-социальных детерминант (факторов, причин и условий), которые комплексно и во взаимодействии обуславливают их генезис и развитие.

Национальное исследование эффективности профилактической работы с несовершеннолетними правонарушителями, проведенное в 2011–2012 гг. Научно-практическим центром проблем укрепления законности и правопорядка Генеральной прокуратуры Республики Беларусь совместно с Институтом социологии НАН Беларуси под эгидой ЮНИСЕФ в Беларуси, показало, что в качестве *общих социальных детерминант правонарушений несовершеннолетних* выступают СМИ, кино и видеопродукция – индекс влияния 1,92; несовершенство законодательства, практики ответственности и наказания – индекс влияния 1,69; кризис и противоречивость системы духовных ценностей в обществе – индекс влияния 1,60; социально-экономическая ситуация в стране и регионе – индекс влияния 1,53; большое материальное расслоение в обществе и социальная несправедливость – индекс влияния 1,44; безработица – индекс влияния 1,38; неразвитость институтов гражданского общества, в частности, недостаточное количество молодежных организаций – индекс влияния 1,25.

На уровне детерминации правонарушений несовершеннолетних микросоциальной средой в наибольшей степени оказывают влияние семейное воспитание и обстановка в семье – индекс влияния 2,53; окружение подростка вне дома (сверстники, друзья) – индекс влияния 2,32; распространенность среди молодежи пьянства и наркомании – индекс влияния 2,32; безнаказанность правонарушителей – индекс влияния 2,01; условия и организация досуга детей и подростков по месту жительства – индекс влияния 1,84; работа по предупреждению правонарушений – индекс влияния 1,73; воспитательная работа в учреждениях образования – индекс влияния 1,68; распространенность преступности и криминальная субкультура – индекс влияния 1,66; работа по социальной реабилитации правонарушителей – индекс влияния 1,55; отсутствие специальной системы правосудия в отношении несовершеннолетних правонарушителей – индекс влияния 1,54.

Социально-ситуативный уровень детерминации правонарушений несовершеннолетних включает влияние криминогенных, как правило, социально неблагополучных, проблемных, фрустрационных и конфликтных ситуаций межличностного и группового взаимодействия. По мнению 68,4 % всех опрошенных экспертов, обстоятельства конкретной жизненной ситуации оказывают значительное влияние на совершение правонарушений несовершеннолетних (индекс влияния 1,87). В острой проблемной ситуации существует высокая вероятность деструктивного взаимодействия личности несовершеннолетнего с социальной средой. Наиболее остро оценивают и реагируют на проблемную ситуацию несовершеннолетние преступники, среди которых, по данным опроса, 68,4 % считают возможным совершить преступление для ее разрешения и нарушить уголовный закон (особенно подростки, совершившие преступления и отбывающие наказание в воспитательной колонии (81,1 %)).

Индивидуально-личностный и поведенческий уровень детерминации правонарушений несовершеннолетних выражается в преобладающем влиянии на генезис правонарушений несовер-

шеннолетних особенностей поведения и образа жизни подростка (индекс влияния – 2,32), нравственно-психологических качеств (индекс влияния – 2,17), возрастных особенностей (индекс влияния – 1,88), врожденных особенностей личности (индекс влияния – 1,88) и правовой неграмотности подростков (индекс влияния – 1,66).

Дополнительную информацию об особенностях генезиса и детерминации правонарушений несовершеннолетних можно получить на основе оценки ответов опрошенных экспертов о социальных и личностных факторах, которые способствуют формированию нравственно устойчивой личности подростка. По их мнению, на процесс формирования нравственно устойчивой личности и законопослушного поведения несовершеннолетних в наибольшей степени влияют следующие социальные и культурные факторы: нравственно-психологический климат в семье (91,3 %), соблюдение взрослыми моральных и правовых норм при общении с подростками (63 %), организация досуга (52,8 %), материальное положение семьи (40,7 %), хорошие жилищно-бытовые условия (38,9 %), уровень эффективности воспитательного процесса в учебном заведении (38,4 %), средства массовой информации (27,1 %), религиозное воспитание (18,8 %) и качество образования (18,3 %). Следовательно, отсутствие или невысокий уровень влияния вышеперечисленных факторов, обеспечивающих формирование нравственно устойчивой и законопослушной личности подростка, которые, как показывают результаты опроса экспертов, преимущественно относятся к микро-социальной среде воспитания и социальному окружению подростка, можно рассматривать как дополнительные криминогенные факторы противоправного поведения несовершеннолетних.

Таким образом, в генезисе и детерминации правонарушений несовершеннолетних *доминирует криминогенное влияние факторов микро-социального уровня*: семейное воспитание и обстановка в семье; окружение подростка вне дома (сверстники, друзья); распространенность среди молодежи пьянства и наркомании; безнаказанность правонарушителей; условия и организация досуга детей и подростков по месту жительства и др. *На втором месте – криминогенные факторы, связанные с особенностями личности и образа жизни несовершеннолетних правонарушителей*: особенности поведения и образа жизни подростка; нравственно-психологические качества; возрастные особенности; врожденные особенности личности; правовая неграмотность. *На третьем – социально-ситуативные криминогенные факторы*, связанные с обстоятельствами проблемных и конфликтных жизненных ситуаций жизнедеятельности и воспитания несовершеннолетней молодежи. *На четвертом – криминогенные факторы общего социального характера*: негативное влияние СМИ, кино и видеопроизводства; несовершенство законодательства, практики ответственности и наказания; кризис и противоречивость системы духовных ценностей в обществе; социально-экономическая ситуация в стране и регионе; большое материальное расслоение в обществе и социальная несправедливость; безработица и др.

Проведенное исследование показало, что в системе взглядов, привычек, особенностей личности и образа жизни молодых правонарушителей сочетаются позитивные и негативные ценности, социальные стереотипы и привычки. В отличие от законопослушной молодежи у несовершеннолетних правонарушителей большую личностную значимость имеют такие ценности, как умение легко зарабатывать деньги, бесцеремонность и физическая сила, беззаботная жизнь, изворотливость и скрытность. У несовершеннолетних правонарушителей отмечается девальвация трудолюбия и целеустремленности, доброты и отзывчивости, честности и товарищества, образованности и культурности. Для них характерны подозрительность, обидчивость, раздражительность, негативизм, ориентация на вербальную и физическую агрессию.

Структурная иерархия, устойчивость и личностная значимость социокультурных качеств молодых правонарушителей имеет существенные особенности в плане их неразвитости, деформированности и преобладания жизненных ориентаций на материальное благополучие, потребительство, конформизм и эгоцентризм. *В образе жизни* подростков доминирует социально отчужденное, аморальное и противоправное поведение. Ближайшее *социальное окружение правонарушителей* часто дезорганизовано, дисфункционально, конфликтно, аморально и противоправно, что позволяет говорить о наличии у молодых правонарушителей специфической *девиантной субкультуры*. При этом у молодых преступников по личностным качествам и характери-

стике ближайшего социального окружения степень деструктивности и дезорганизации значительно больше, чем у несовершеннолетних, совершивших административные правонарушения.

Уголовная и административная статистика свидетельствуют, что каждое пятое правонарушение несовершеннолетних совершается лицами, которые ранее совершали правонарушения. В связи с этим заслуживает специального рассмотрения проблема *особенностей генезиса и детерминации повторной преступности несовершеннолетних*. Социологический опрос экспертов-практиков показал, что основными факторами повторных правонарушений несовершеннолетних являются семейное неблагополучие (71,4 %), употребление алкоголя (61,7 %), криминогенное влияние неблагополучного социального окружения подростка (54,2 %), материальные трудности (40,4 %), несформированность волевых качеств и навыков самоконтроля (34,1 %), невозможность трудоустройства для трудных подростков и несовершеннолетних, вернувшихся из мест лишения свободы (29,9 %), употребление наркотиков или токсических веществ (27,7 %), слабое развитие сферы досуга для подростков (17,6 %), чрезмерная перегруженность работой субъектов профилактики, не позволяющая уделять должное внимание каждому правонарушителю (11,7 %) и др. Сравнительный анализ социальных факторов и причин совершения первичных и повторных правонарушений несовершеннолетних свидетельствует о значительном совпадении основных микро-социальных и личностных факторов совершения данных правонарушений. Это обстоятельство убедительно доказывает *наличие в обществе устойчивых общих социальных и личностных причин противоправного поведения несовершеннолетней молодежи и одновременно свидетельствует о невысоком уровне эффективности работы правоохранительных и других государственных органов по профилактике правонарушений несовершеннолетних*. В частности, таких факторов, как семейное и досуговое неблагополучие, антиобщественное социальное окружение подростка, пьянство и наркомания в молодежной среде, нравственная деформация личности и образа жизни подростка, дезорганизация и неразвитость социальной и культурной среды жизни и воспитания детей и других. Результаты социологического опроса экспертов о факторах повторных правонарушений несовершеннолетних свидетельствуют также о том, что серьезного внимания и качественной модернизации требует работа по трудоустройству, адресной и индивидуализированной социальной и психологической реабилитации, адаптации и реинтеграции молодых правонарушителей, отбывающих наказание за совершенные первичные правонарушения. Без решения вышеперечисленных проблем, детерминирующих повторные правонарушения несовершеннолетних, обеспечить устойчивое снижение преступлений и других правонарушений среди несовершеннолетних не представляется возможным. При проведении индивидуальной профилактической работы с несовершеннолетними правонарушителями с целью предупреждения совершения ими повторных правонарушений следует учитывать социальные и личностные факторы, которые, по мнению самих подростков, способны выступать в качестве главных препятствий и сдерживающих механизмов: страх перед уголовным наказанием (44,5 %), стыд перед своей семьей и близкими (43,3 %), сила воли (34,6 %), желание нормальной жизни в обществе (30,3 %), страх перед воспитательной колонией, спецучреждением (29,7 %), нежелание стать преступником (21,7 %), забота и внимание родителей, других родственников (19,9 %), самоконтроль и чувство личной ответственности (14,8 %), страх потерять своих друзей (13,9 %), контроль со стороны милиции (10,6 %), помощь в исправлении и изменении образа жизни (7,3 %).

В системе современной ювенальной антидевиантной политики общепризнанным является принцип, что предупреждение правонарушений несовершеннолетних должно быть главным и приоритетным направлением деятельности государственных органов и общественных организаций. Социологическая и криминологическая науки, мировая социальная практика выработали и используют следующие *модели системы предупреждения правонарушений несовершеннолетних и ювенального правосудия*:

модель неотвратимой ответственности и карательного воздействия (доминирует ориентация на неотвратимую ответственность за правонарушения и карательное возмездие);

модель справедливой и гуманной ответственности и наказания (доминируют цели исправления лица, совершившего правонарушение и восстановление социальной справедливости);

предупредительно-наказательная модель (приоритетное внимание уделяется деятельности по предупреждению правонарушений и наказанию правонарушителей);

модель примирительного и восстановительного ювенального правосудия (акцент на широкое использование института внесудебного посредничества, ювенальных судов и практики восстановительного правосудия);

модель социальной помощи и защиты прав и законных интересов несовершеннолетних (приоритетное внимание защите прав и интересов детей, оказанию им социальной, психологической, медицинской и другой помощи);

исправительно-реабилитационная модель (ориентация на социально-позитивную коррекцию личности, законопослушное поведение, социальную реабилитацию и реинтеграцию несовершеннолетних правонарушителей);

комплексная предупредительно-восстановительная модель (комплексная предупредительно-восстановительная политика, интегрирующая следующие направления деятельности: а) создание благоприятных социальных условий для социокультурного развития и законопослушного поведения несовершеннолетних; б) социальная, специальная и индивидуальная профилактика; в) эффективное примирительное и восстановительное ювенальное правосудие; г) работа по ресоциализации и реинтеграции несовершеннолетних правонарушителей).

В европейских странах реализуются с различными вариантами *две основные модели организации системы предупреждения правонарушений несовершеннолетних и ювенальной юстиции*: французская и шведская. Для *французской модели* характерно закрепление за ювенальными судами социально-правового статуса и функций главной структуры системы предупреждения правонарушений несовершеннолетних, а также доминирование теоретико-прикладной ориентации на индивидуализацию ювенального правосудия и профилактической работы. При ювенальных судах функционируют различные государственные и общественные социальные и психологические службы, которые оказывают содействие в осуществлении правосудия по делам несовершеннолетних, превентивного контроля и социальной реабилитации молодых правонарушителей (специальный руководящий орган в министерстве юстиции – судебная защита молодежи; воспитательные службы при суде; общежития и воспитательные центры; центры усиленного воспитания; центры срочного размещения; воспитательные центры в открытой среде; центры дневного пребывания; закрытые воспитательные центры; общественные структуры).

Шведской модели ювенальной юстиции и профилактической работы с несовершеннолетними правонарушителями присуще отсутствие специализированных судов по делам несовершеннолетних в сочетании с наличием в уголовном, уголовно-процессуальном и уголовно-исполнительном законодательстве особых мер воздействия и процедур для данной категории лиц. Доминирует теоретико-прикладная ориентация на широкое участие общественности в профилактике правонарушений несовершеннолетних и признание в качестве основной цели оптимального сочетания защиты прав и интересов несовершеннолетних и обеспечение общественной безопасности. При министерстве юстиции действует Национальный совет по предупреждению преступлений, который осуществляет планирование и координацию деятельности всех субъектов профилактики преступлений. Правоприменительная практика по делам несовершеннолетних отличается исключительной мягкостью и широким применением мер наказания, не связанных с лишением свободы. Социальные службы, которые занимаются профилактической работой с несовершеннолетними правонарушителями, функционируют в системе органов местного самоуправления и являются независимыми от правоохранительных органов. Они работают не только с несовершеннолетними правонарушителями, но также со всей молодежью в целом с тем, чтобы не противопоставлять правонарушителей другим категориям молодежи и в социальном плане не отделять их от законопослушной молодежи.

В Российской Федерации и некоторых других странах СНГ действующее ювенальное законодательство и практика профилактической работы неоправданно пытаются совместить французскую и шведскую модели ювенальной юстиции с акцентом на опыт Франции. Полагаем, что данные модели имеют принципиальные теоретические и прикладные различия и их смешение представляется невозможным. Для Беларуси, по нашему мнению, предпочтительна шведская

модель ювенальной юстиции и предупреждения правонарушений несовершеннолетних. В настоящее время в Беларуси система ювенальной юстиции и предупреждения правонарушений несовершеннолетних является в значительной степени фрагментарной и не имеет системного и завершенного характера. Многие важные компоненты отсутствуют, начиная с теоретико-прикладной концепции и стратегии, несовершенной нормативно-правовой базы и заканчивая элементами кадрового, финансового и материально-технического обеспечения. По мнению 31 % опрошенных экспертов-практиков, действующая система профилактики правонарушений несовершеннолетних в стране является недостаточно эффективной и нуждается в качественной модернизации. Они полагают, что приоритетными направлениями деятельности по предупреждению правонарушений несовершеннолетних должны быть: создание благоприятных социальных условий для законопослушного поведения и образа жизни молодежи (65,6 %); ранняя профилактика и работа с группами риска совершения правонарушений (64,1 %); выявление и устранение причин и условий совершения правонарушений (53,7 %); социальная реабилитация и адаптация правонарушителей (37,0 %); профилактический учет и контроль поведения правонарушителей (29,0 %); оказание социальной, медицинской и психологической помощи несовершеннолетним правонарушителям и их семьям (22,4 %); уголовная и другая правовая ответственность и наказание несовершеннолетних правонарушителей (18,6 %); защита прав и законных интересов жертв правонарушений (17,7 %); реформирование системы наказания несовершеннолетних правонарушителей (16,5 %); работа по исполнению альтернативных видов наказания, не связанных с лишением свободы (14,1 %).

Таким образом, наиболее оптимальной и социально эффективной в современном белорусском обществе должна быть *комплексная профилактико-восстановительная модель системы предупреждения правонарушений несовершеннолетних и ювенального правосудия*, т. е. ювенальная антидевиантная политика, направленная на создание благоприятных социальных условий для социокультурного развития и законопослушного поведения несовершеннолетних; системную интеграцию социальной, специальной и индивидуальной профилактики; примирительно-восстановительное ювенальное правосудие; деятельность по коррекции личности и образа жизни; социальную адаптацию и реинтеграцию несовершеннолетних правонарушителей.

Профилактико-восстановительная модель системы предупреждения правонарушений несовершеннолетних и ювенального правосудия как единая и целостная специализированная социальная система включает следующие структурные компоненты:

Предупреждение правонарушений несовершеннолетних – регулируемая ювенальным и другим национальным и международным законодательством система субъектов, форм и мер социальной, криминологической и виктимологической докриминальной, криминальной и посткриминальной профилактической деятельности государственных органов, общественных организаций и граждан. Они должны быть направлены:

на защиту прав и создание условий для социального и культурного развития и законопослушного поведения детей, находящихся в социально неблагоприятной жизненной ситуации, которые совершили правонарушение, входят в группы криминального риска или являются жертвами правонарушений;

на выявление, нейтрализацию и устранение социальных и личностных факторов, причин и условий, детерминирующих противоправное поведение и виктимизацию несовершеннолетних;

на снижение уровня риска совершения правонарушений и потенциальных негативных социальных последствий;

на предотвращение и пресечение правонарушений;

на профилактический учет и контроль поведения несовершеннолетних правонарушителей;

на социальную, культурно-нравственную и правовую коррекцию личности, образа жизни и их ближайшего социального окружения с целью оптимальной нравственно-правовой социализации и интеграции несовершеннолетних правонарушителей в общество, снижения уровня, изменения структуры и минимизации негативных последствий правонарушений несовершеннолетних, обеспечения личной и общественной безопасности, укрепления правопорядка.

Внесудебное рассмотрение и реагирование на административные правонарушения и преступления несовершеннолетних, не представляющих большой общественной опасности и менее

тяжкие преступления, включая превентивный учет и контроль данной категории несовершеннолетних правонарушителей.

Ювенальное правосудие – система выявления, специализированного расследования, судебного рассмотрения, назначения и исполнения наказания за тяжкие и особо тяжкие преступления несовершеннолетних.

Социальная адаптация и реинтеграция несовершеннолетних правонарушителей – комплексная социальная, профессиональная и культурно-образовательная, нравственно-воспитательная, медицинская, социально-психологическая и другая деятельность специализированных государственных органов и общественных организаций, направленная:

на выявление, диагностику, социально-практическое исправление, физическое и культурно-нравственное оздоровление, социальную реабилитацию, адаптацию, реинтеграцию и законопослушный образ жизни несовершеннолетних правонарушителей после привлечения к ответственности и отбывания наказания;

на культурно-нравственное оздоровление их ближайшего социального окружения в семье, школе, работе и сфере досуга;

на защиту прав и законных интересов несовершеннолетних правонарушителей с целью создания условий для предупреждения повторного совершения ими правонарушений и последующего всестороннего и гармоничного социального и культурного развития.

Заключение. Практическую реализацию разработанной модели социально-правовой системы предупреждения правонарушений несовершеннолетних и ювенального правосудия целесообразно начинать с принятия нового Закона Республики Беларусь «Предупреждение правонарушений несовершеннолетних и ювенальное правосудие». В этом комплексном законодательном акте приоритетное внимание необходимо уделять не ювенальной юстиции, а деятельности по социальной, криминологической и виктимологической профилактике правонарушений несовершеннолетних, а также социальной реабилитации правонарушителей. Меры уголовно-правового воздействия на несовершеннолетних правонарушителей, особенно связанные с лишением свободы, следует рассматривать как исключительные, которые необходимо применять только в случае совершения тяжких преступлений и в отношении злостных преступников. Предлагаемые теоретические и прикладные инновации системного характера повысят эффективность деятельности правоохранительных и других государственных органов по предупреждению и противодействию правонарушениям несовершеннолетними, обеспечат устойчивое их снижение и укрепление правопорядка в стране.

N. A. BARANOVSKI

nicolai2003@inbox.ru

SOCIO-LAW PREVENTION SYSTEM OF JUVENILE DELIQUENCY AND JUVENILE JUSTICE

Summary

On the basis of the interdisciplinary sociological and law approach and systematic methodology the features of the genesis and determination of juvenile delinquency are discussed. The author develops his own theoretical and practical model of prevention of juvenile delinquency in the juvenile justice system of Belarus as an effective measure to improve the national legislation and sustainable reduction in crime among young people.

УДК 316.46:303.443.2(476)

И. В. КОТЛЯРОВ

**ЛИДЕРСТВО КАК ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ КОНСТРУКТ И СОЦИАЛЬНАЯ РЕАЛЬНОСТЬ:
ЭКСПЛИКАЦИЯ ДЕФИНИЦИЙ, ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ,
СОЦИОЛОГИЧЕСКИЕ ТРЕНДЫ**

(Представлено академиком Е. М. Бабосовым)

Институт социологии НАН Беларуси, Минск

Поступило 16.04.2014

О лидерстве написано немало книг и статей, проведено огромное количество исследований. Само слово «лидер» стало настолько распространенным, что из социологии и психологии давно перекечало во многие другие сферы жизнедеятельности человека. Лидерство являлось предметом многочисленных споров, научных дискуссий на протяжении многих тысячелетий, начиная с Античных времен. Пять тысяч лет назад египетскими иероглифами были начертаны слова «лидерство», «лидер», «последователь». Всемирно известные греческие мыслители Платон и Аристотель обосновали необходимость формирования идеальных лидеров в идеальных государствах. В Ветхом и Новом Заветах, у греческих и латинских классиков лидерами считались пророки, священники, цари, вожди, герои.

Лидерство остается объектом столь же пристального научного внимания и в начале XXI в. Постоянно выходят многочисленные монографии, проводятся различные исследования, однако четкого ответа на такой, кажется, простой вопрос, что такое лидерство, кто такой лидер, до сих пор не найдено. Однако без ясного понимания своей роли лидерство обречено на провал. Многие управленцы чувствуют, что несмотря на героические усилия, они упускают что-то важное.

Научный анализ основных теорий лидерства показывает многоаспектность данного социального феномена, наличие различных подходов к пониманию его сущности. По разным определениям, лидерство – это способ влияния и управления. Существует устойчивое мнение – лидерство появляется везде, где возникают те или иные группы людей. По мнению российского писателя Владимира Войновича, природа делит все живые существа, начиная от сперматозоидов и заканчивая высшими животными, на вожаков и членов стада. Известный советский писатель Андрей Платонов в романе «Чевенгур» отмечал, что где есть масса людей, там сейчас же является вождь. Масса посредством вождя боится свои тщетные надежды, а вождь извлекает из массы необходимое.

Для многих исследователей, лидер – это вперед смотрящий, руководящий людьми и направляющий их к поставленной цели предводитель. По мнению французского психолога Густава Лебона, как только несколько живых существ собираются вместе, все равно – будь то стадо животных или толпа человеческих особей, они автоматически начинают подчиняться авторитету одного из них [1]. Действительно, целый ряд исследователей доказали, что любая группа индивидуумов, зависимо от их экономических, политических, интеллектуальных, культурных и прочих особенностей, оказавшись в экстремальной ситуации (на необитаемом острове или горной реке, во время важного спортивного состязания или при наличии угрозы для жизни) выделяют человека, воля которого в буквальном смысле становится «законом» для всех членов социума.

В то же время имеются серьезные люди, которые в серьезных публикациях в серьезных изданиях совершенно серьезно утверждают, что всегда можно прекрасно обойтись без грамотных, активных, инициативных людей, пользующихся полным доверием трудовых коллективов, политических партий и спортивных команд, настоящих профессионалов в своем деле, с чем трудно, практически невозможно, согласиться.

Социологические исследования показывают, что современные организации все больше и больше испытывают недостаток талантливых и хорошо подготовленных управленцев на всех уровнях социальной структуры. Современные производство и наука, политика и спорт нуждаются в резком притоке смелых, амбициозных, креативных людей, не боящихся взять на себя ответственность за положение дел, способных заглянуть за горизонт, увидеть то, что не видят другие, талантливых и творческих личностей, нестандартно мыслящих, обладающих сильной волей и высокой работоспособностью, и способных отвечать за конечный результат деятельности.

Причем дело совершенно не в том, что нынешние лидеры политических партий, капитаны футбольных команд или заведующие учебных кафедр хуже своих предшественников. Скорее всего, дело в том, что многие из них не успевают за набравшими огромную скорость изменениями, за внедряющимися в социальную жизнь инновациями. Для адекватного отношения к изменениям личность должна в полной мере использовать свой творческий потенциал, формировать креативность. Современная реальность, развивающаяся стремительными темпами, требует принципиально новых архетипов лидеров.

Однако не стоит винить во всем только руководителей учреждений и кафедр, производств и спортивных федераций, хотя и среди них есть откровенные дилетанты и любители. Может ли, например, быть настоящим ученым тот человек, который никогда профессионально не занимался наукой. Или тренером хоккейной команды, если он не умеет стоять на коньках. И все же дело в нас самих, в так называемом электорате, который растит, лелеет и выталкивает наверх людей, называемых затем лидерами.

Важность и необходимость лидерства как общественного феномена подтверждают социологические исследования, проведенные учеными Института социологии Национальной академии наук Беларуси. Люди знают и понимают, что эффективный лидер способен организовать, мотивировать, мобилизовать людей на решение стоящих перед ними задач. На вопрос «Как Вы считаете, может ли лидер повлиять на успех какого-либо дела, мероприятия?» респонденты ответили следующим образом:

| | |
|--------------------|--------|
| Да | 42,4 % |
| Скорее да, чем нет | 30,3 % |
| Скорее нет, чем да | 4,3 % |
| Нет | 3,7 % |

Таким образом, три четверти населения страны верят в возможности лидеров. Этот тезис подтверждают ответы и на второй вопрос: «На Ваш взгляд, необходим ли лидер в стабильных ситуациях, не требующих поиска новых сложных решений?»

| | |
|--------------------|--------|
| Да | 28,0 % |
| Скорее да, чем нет | 28,6 % |
| Скорее нет, чем да | 11,2 % |
| Нет | 6,5 % |

Ответы на третий вопрос дают огромную информацию для размышления. Респонденты отметили, что потребность в лидерах составляет

| | |
|--|--------|
| В бизнесе | 38,3 % |
| В военной сфере | 23,2 % |
| В государственном аппарате (в органах исполнительной власти) | 33,2 % |
| В гражданских инициативах | 10,5 % |
| В международной политике | 19,3 % |
| В науке | 10,4 % |
| В общественных организациях | 16,0 % |
| В парламенте (в органах законодательной власти) | 11,0 % |
| В политических партиях | 14,3 % |
| В профсоюзах | 9,8 % |
| В религиозных организациях | 4,3 % |
| В семейной жизни | 15,6 % |
| В спорте | 16,2 % |

| | |
|---|---------|
| В судебных, надзорных, контрольных органах власти | 5,6 % |
| В фермерских хозяйствах | 4,3 % |
| На предприятиях | 22,3 %. |

Американские ученые Даниэль Кац и Роберт Канн в известной работе «Социальная психология организаций» назвали пять важнейших причин, детерминирующих необходимость в лидерстве. Чем больше потребность в любой из этих сфер, тем больше вероятность, что найдется личность, которая примет на себя функции лидера. Среди важнейших факторов:

незавершенность организационной структуры. Никакой набор правил, планов, процедур или графиков работы не способен описать в совершенстве то, что должно происходить внутри организации, если она хочет выжить и преуспеть. Лидеры помогают интерпретировать эти правила и планы и восполнять недостающие элементы;

лидерство как пограничная функция. Организация представляет собой совокупность взаимосвязанных подсистем, а лидеры – это звенья, связующие эти подсистемы;

меняющиеся условия среды. Организация – открытая система, взаимодействующая со своим окружением. Лидеры получают ресурсы из внешней среды и делают ее более восприимчивой к потребностям организации;

внутренняя динамика организации. Организации меняются и развиваются. Лидеры прилагают усилия к тому, чтобы эти изменения не повредили организации и ее членам, и способствуют позитивным изменениям;

членский состав организаций. Люди приходят, уходят и меняются. Лидерство обеспечивает преемственность и помогает людям приспособиться к изменениям [2].

В современной научной литературе существует достаточно большое количество подходов к пониманию сущности лидерства, множество его определений. «Лидерство – наиболее изученный и наименее понятный конструкт», – утверждал известный исследователь Рик Гриффин [3, с. 90]. Несмотря на популярность данной дефиниции, до сих пор нет единства в ее понимании.

В широко известном на Западе труде «Интегративное определение лидерства» исследователи Брюс Уинстон и Кэтлин Паттерсон отметили наличие более 26 тысяч статей, касающихся проблем лидерства, из которых они в своей работе использовали сто шестьдесят. Ученым удалось подразделить все проанализированные определения лидерства по различным основаниям и создать 91 кластер отличающихся по различным переменным определений [4]. Автор данного исследования проанализировал более тысячи монографий и других научных публикаций по данной проблеме, выделил систематизирующие факторы лидерства, разработал его теоретический конструкт, построил соответствующие кластеры, модели и матрицы, произвел экспликацию его основных дефиниций, предложил собственные определения лидерства.

По моему мнению, лидерство – это специфическая форма социальной организации перманентных отношений между социальными субъектами, обеспечивающих главенствующее положение индивида в социуме, осуществляемого благодаря наличию специфических личностных качеств, определенных ценностей и ценностных ориентаций, сильному мотивационному механизму, постоянному воздействию на членов группы, ответственности перед ними и стремлению к поставленной цели.

Лидер – это социальный субъект, который благодаря своим ярко выраженным личностным качествам и волевым компонентам, профессионализму и моральному авторитету, чувствительности к ситуации и гибкости в поведении, ценностным ориентациям и стремлению быть полезным с точки зрения группового интереса, оказывает постоянное и эффективное влияние на деятельность группы, пользуется активной поддержкой ее членов, признается ими в качестве ведущего, ответственен перед ними и при помощи различных мотивационных факторов способен повести за собой в наиболее сложных ситуациях.

Лидерство является непрерывным социальным процессом, перманентным явлением. Значительной проблемой современных социологических исследований лидерства является то, что оно, как правило, не рассматривается в диалектике, в движении, а выделяются одно или несколько дискретных событий или явлений, проводится анализ и делаются далеко идущие выводы. Важно найти возможность изучать лидерство как в стабильных, так и быстро меняющихся ситуациях. Только тогда можно понять сущность лидерства как специфической формы перманентных

отношений. Это знание может затем использоваться для проверки теорий лидерства, критического анализа действий лидеров.

В последние годы социальная реальность бросила человечеству нечеловеческий вызов. Современный мир, с его рынком, демократией, прогрессом, приоритетами материальных ценностей над духовными, который еще вчера казался непоколебимым, сегодня оказался в кризисе. Двадцать первый век – это время беспрецедентных возможностей и в то же самое время невиданных прежде кризисов и рисков, вызовов и бифуркаций, катастроф и бед, крахов и опасностей. Нанотехнологический характер XXI века детерминировал рост ожиданий, а технологический прогресс сделал общение одновременно и праздником, и проклятием, особенно для лидеров. Как показывают социологические исследования, в настоящее время вся система лидерства находится в состоянии глубочайшей бифуркации, стоит на пороге системного кризиса, который проявляется в деформациях всех ее подсистем и блоков, всех уровней порядка. Она переживает несколько локальных кризисов – кризис доверия, кризис идеологической идентичности и, что очень печально, – кризис профессионализма лидерства. Известный российский писатель и аналитик Виктор Казинцев в книге «Возвращение масс» делает страшный и крайне неприятный вывод: «нынешнее поколение лидеров недееспособно» [5, с. 73].

В связи с этим возникает вопрос о необходимости формирования принципиально нового типа лидерства, детерминированного изменениями лидерского ролевого поведения, необходимостью повышения значимости его личностных факторов. Управлять изменениями может только тот, кто сам способен меняться в лучшую сторону с учетом условий, реалий и амбиций. Мировой кризис отчетливо и убедительно показал, что лидерство – это не только рост и риск, но знания и высокий профессионализм, доверие и признание, ответственность и порядочность. Это те качества, дефицит которых сегодня достаточно остро ощущается в политике и бизнесе, спорте и образовании, и которые постоянно ассоциируются с принципиально новыми подходами к лидерству и лидерам.

Часто звучит вопрос: «Лидерами рождаются или становятся?» Как утверждают многие исследователи, лидерами становятся. В классической работе Дэниэля Гоулмана, Ричарда Бояциса, Энни Макки «Эмоциональное лидерство. Искусство управления людьми на основе эмоционального интеллекта» есть специальная глава «Лидерами не рождаются – лидерами становятся», где подробно раскрыта методика целенаправленного формирования некоторых лидерских качеств личности [6; с. 111–122].

Известный венгерский тренер Ласло Полгар убежден, что личностные качества в целом, даже талант, формируются при помощи целенаправленных действий. Он на практике доказал, что мальчики и девочки с детства способны показывать необыкновенные результаты, если ими целенаправленно, систематически и интенсивно заниматься. Чтобы это доказать на практике, он всю жизнь посвятил воспитанию своих дочерей. Как результат, его дочери стали сильными шахматистками (Сьюзен, или Жужа – чемпионка мира и международный гроссмейстер среди мужчин, Юдит – сильнейшая шахматистка всех времен, обладающая рейтингом свыше 2700, причем играла она исключительно в мужских турнирах, София – международный мастер по шахматам среди мужчин) [7].

Субъективная деятельность по формированию лидерских качеств находит свое выражение в специально разработанной социальной технологии. Социальная технология – это упорядоченная во времени и пространстве последовательность процессов социальной деятельности, комплекс навыков, методов, способов и приемов, направленных на достижение поставленной цели и формирование нового социального качества объекта целенаправленных воздействий. Она состоит из информационных, вычислительных, организационных и логических операций, выполняемых специалистами различного профиля по определенному алгоритму вручную или с использованием технических средств. В данном случае решаются две задачи: тактическая, связанная с поддержанием устойчивости и взаимодействия всех элементов объекта; стратегическая, обеспечивающая его развитие и совершенствование, перевод в качественно новое состояние.

Процесс формирования лидеров в данном случае как бы расчленяется на ряд стадий, этапов, операций, где общая программа и информация становятся основными импульсами. Причем эти

стадии отличаются своими пространственными рамками, продолжительностью во времени, задачами и средствами их достижения, своей значимостью и т. д. Их допустимо расчленять на относительно самостоятельные и вместе с тем взаимосвязанные операции.

Социальная технология формирования лидеров может иметь следующий вид: формирование мировоззрения как комплекса взглядов, оценок, принципов и представлений, определяющих отношение к социальной и политической реальности, места в ней лидера; разработка целеполагания как процесса практического осмысления и выбора одной или нескольких целей с установлением параметров допустимых отклонений; формирование личностных качеств лидера, его интегральных характеристик и терминальных ценностей, идеалов и принципов, ценностных ориентаций и моральных принципов, мотивации как направленности социальной деятельности.

Каждый этап социальной технологии лидерства имеет особое значение для его формирования. Авторы известной на Западе книги «5 граней лидерства» Скотт Кэмпбелл и Эллен Самиек считают, что существует две основные причины низкой результативности лидерства. Первая причина – это широко распространенное неправильное понимание природы лидерства. Вторая – это низкие личностные качества и характеристики лидеров и недостаток методик их формирования и развития [8].

Каковы личностные качества и характеристики, свойства и умения, навыки и компетенции индивидов, благодаря которым они завоевывают доверие широких народных масс, получают их поддержку? Практически все исследователи, как правило, предлагают свой комплекс необходимых лидеру личностных качеств. В этой дефиниции можно обнаружить как культурные, так и социальные, технологические стороны восприятия и понимания социальной реальности и политической деятельности, ее организации и сущности основных субъектов и объектов [9; 10].

Современные исследователи, как и социологи прошлого, пытаются при помощи эмпирических методов определить личностные качества и умения, ресурсы и ценностные ориентации современных лидеров. В ходе социологических исследований, проводимых Институтом социологии НАН Беларуси, респондентам был задан следующий вопрос: «Какими качествами и ресурсами, по Вашему мнению, должен обладать лидер?»

Ответы на него распределились следующим образом:

| | |
|--|--------|
| Административными ресурсами | 4,4 % |
| Высоким социальным статусом | 9,8 % |
| Гибкостью, умением договариваться и достигать компромисса | 35,7 % |
| Доверием и поддержкой людей | 43,0 % |
| Командой единомышленников | 13,1 % |
| Личным авторитетом | 27,4 % |
| Материальными, временными, денежными ресурсами | 7,9 % |
| Ораторскими и коммуникативными способностями | 10,6 % |
| Организаторскими способностями | 22,5 % |
| Ответственностью перед людьми за взятое на себя дело | 37,3 % |
| Профессионализмом и компетентностью | 24,2 % |
| Стремлением к власти | 3,7 % |
| Твердым характером, силой воли, энергичностью | 20,3 % |
| Харизмой (исключительными качествами и способностями) | 7,7 % |
| Целеустремленностью, готовностью подчинить все достижению цели | 8,0 % |

Анализ результатов социологических исследований помогает более глубоко понять сущность современного лидерства, наметить конкретные меры по его формированию и развитию.

На основании многочисленных социологических исследований нам удалось выделить ряд важнейших личностных характеристик и качеств лидеров различных уровней. Среди них профессиональные, интеллектуальные, физические, волевые, морально-нравственные и коммуникативные качества, черты характера, ожидания, установки и другие диспозиции. Благодаря им происходит восприятие и оценка, принятие решений и реагирование на эмоциональном и поведенческом уровнях в ситуациях предметных и межличностных взаимодействий и отношений. Нам вместе с известным белорусским специалистом в области социологии спорта Натальей

Рысюкевич удалось разработать программу формирования личностных качеств спортивных лидеров и опробовать ее в ряде спортивных команд страны [9; 10].

Следующий кластер алгоритма лидерства – идеалы и ценности, ценностные ориентации и моральные принципы. Каждый человек является носителем определенных ценностей, они образуют некую систему, от которой во многом зависит поведение человека в каждой конкретной ситуации. Лидерство – это отношения учителя и его учеников, союзников, сторонников, последователей. Лидер передает своим ученикам знания, морально-нравственные ценности и ценностные ориентиры. Личностные ценности и достоинства учителя – образец для окружающих. Морально-нравственный облик лидера существенно влияет на тех людей, которые ему верят и которые в трудную минуту готовы поддержать его. Идеалы и морально-нравственные нормы, ценности и ценностные ориентации лидеров привлекают или отталкивают людей и играют важную роль в общем успехе или неудаче начатых проектов и дел.

Известные исследователи Фрэнк Гамильтон и Синтия Беан в статье «Важность убеждений и ценностей в развитии лидерства» особо подчеркивали, что лидер посвящает себя духовным и нравственным ценностям, которые формируют его характер и дают возможность осуществлять лидерство. Лидерство детерминируется заложенными в индивидууме принципами и ценностями, которых следует придерживаться. Поэтому настоящее лидерство всегда включает в себя моральные принципы, убеждения и ценности, которые формируют качества и характер, необходимые для достижения и осуществления лидером его целей и задач [11].

В основе формирования идеалов и ценностей, ценностных ориентаций и моральных стандартов лидеров находятся три основополагающих параметра: желания, реальные возможности и неудовлетворенные потребности. Амбивалентное противоречие между ними составляет важную проблему формирования лидерства. Разрешение этого противоречия, удовлетворение желаний и потребностей и рост возможностей осуществляется с помощью специального социального механизма. Механизм формирования ценностей, обусловленных желаниями и потребностями лидеров, может иметь два важнейших кластера, учитывающих постоянные потребности, детерминирующие вечные ценности – идеалы; временные потребности, формирующие преходящие ценности и ценностные ориентации.

Актуальной является проблема социологических исследований идеалов и ценностей, моральных принципов и норм, установок и ценностных ориентацией современных лидеров. Кардинальные изменения в политической и социальной, экономической и духовной сферах современного общества влекут за собой значительные перемены в ценностных ориентациях и поступках людей, что детерминирует содержательную сторону развития личности и ядро мотивации ее жизненной активности. Неизбежная в условиях глобализации и модернизации современного общества переоценка идеалов и норм, принципов и ценностей наиболее ярко проявляется в сознании и поведении самой продвинутой интеллектуальной элиты – ее лидеров. Следует отметить, что около 95 % мальчиков приходят заниматься хоккеем для того, чтобы защищать честь родной Беларуси на чемпионатах мира и Олимпийских играх, но по мере взросления патриотические чувства многих из них существенно меняются в худшую сторону.

Ценности и ценностные ориентации лидеров в ходе постоянной и целенаправленной деятельности приобретают качества реально действующих мотивов и источников конкретной деятельности, ведущих к совершенствованию личностей, переходу их от одного качественного состояния к другому, от одного уровня на другой в процессе формирования, последовательного развития и становления. Ценности и ценностные ориентации, являясь эффективным механизмом индивидуального роста, имеют воспитательный и формирующий характер и дают существенный социальный и политический эффект.

Имеется личностная черта, которая присуща всем без исключения лидерам. Это мотивация как стимул, как сила, которая заставляет лидера действовать, совершать определенный комплекс поступков и направлять свою энергию на достижение поставленных целей. Под мотивацией лидера можно понимать, во-первых, его способность мобилизовывать резервные возможности последователей и направлять их на конкретные действия, во-вторых, стремление самому быть нацеленным на достижения и успех.

Как показывает социальная реальность, лидеров можно создавать, воспитывать, формировать. Президент Республики Беларусь постоянно ставит такие задачи перед белорусской наукой в целом, перед спортивной наукой, в частности. Однако некоторые высокопоставленные государственные чиновники, отдельные руководители спортивных федераций берут под сомнение возможность решения данной проблемы. Они утверждают, что не реально, даже не следует формировать лидерские качества, патриотические чувства, даже у начинающих спортсменов. Может быть, поэтому национальная спортивная поросль давно не добивалась серьезных успехов, а национальные команды по игровым видам спорта, кроме футбола, не участвовали в Олимпийских играх в Лондоне и Сочи. Очень важно сделать так, чтобы наука эффективно работала на решение важнейших проблем социальной реальности, формирование лидеров на всех уровнях. Тем более, что для этого есть все предпосылки, научные разработки и желание ученых.

Литература

1. Лебон Г. Психология народов и масс. СПб., 1995. – 316 с.
2. Катц Д., Канн Р. Социальная психология организаций. М., 1978. – 75 с.
3. Griffin R., Skivington K., Moorhead G. Symbolic and international perspectives on leadership: An integrative framework. 1987. – 40 p.
4. Winston B., Patterson K. // International J. of Leadership Studies. 2006. Vol. 1, is. 2. P. 6–66.
5. Казинцев А. Возвращение масс. Дневник современника. М., 2010. – 688 с.
6. Гоулман Д., Бояцис Р., Макки Э. Эмоциональное лидерство. Искусство управления людьми на основе эмоционального интеллекта. М., 2005. – 301 с.
7. Полгар Л. Методические особенности подготовки и воспитания высококвалифицированных шахматисток в условиях семьи: автореф. дис. ... канд. пед. наук. Минск, 1993. – 23 с.
8. Кэмпбелл Дж. 5 граней лидерства. М., 2013. – 304 с.
9. Котляров И. В. Социология лидерства: теоретические, методологические и аксиологические аспекты. Минск, 2013. – 481 с.
10. Котляров И. В., Рысюкевич Н. С. Формирование спортивных лидеров: теоретические, социологические, аксиологические аспекты. Минск, 2012. – 284 с.
11. Hamilton F., Bean C. J. // Business Ethics, A European Review. 2005. Vol. 14, N 4. P. 336–347.

I. V. KOTLYAROV

kotlarov@socio.bas-net.by

LEADERSHIP AS THE THEORETICAL CONCEPT AND THE OBJECTIVE REALITY: SOCIOLOGICAL TRENDS

Summary

The main theoretical and methodological aspects of leadership have been worked out, the attitude of people of Belarus to principal political processes and sovereign Belarusian state leaders have been analyzed on the basis of long standing sociological monitoring results.

РЕФЕРАТЫ

УДК 517.988

Таныгина А. Н. **Об устойчивости метода Ньютона–Канторовича для приближенного решения нелинейных уравнений с недифференцируемыми операторами, допускающими выделение регулярно гладкой составляющей** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 5–8.

Для нелинейных операторных уравнений с недифференцируемыми операторами, допускающими выделение регулярно гладкой составляющей, установлены условия устойчивости обобщенного метода Ньютона–Канторовича, т. е. условия, при которых последовательные приближения по данному методу не накапливают систематических ошибок.

Библиогр. – 7 назв.

УДК 517.958

Корзюк В. И., Столярчук И. И. **Классическое решение первой смешанной задачи для уравнения Клейна–Гордона–Фока в криволинейной полуполосе** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 9–15.

Выводятся достаточные условия на существование единственного решения в классе C^2 на области задания для первой смешанной задачи для однородного и неоднородного уравнения Клейна–Гордона–Фока в полуполосе с использованием метода характеристик. Решение задачи сводится к решению эквивалентных уравнений Вольтерра второго рода.

Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 004.932.72

Борискевич И. А., Цветков В. Ю. **Пространственно-частотный ковариационный поиск малоразмерных целей на основе непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 16–21.

Предложен пространственно-частотный ковариационный метод поиска малоразмерных целей на кадрах видеопоследовательности. Метод основан на непрореженном дискретном лифтинг вейвлет-преобразовании Хаара. Он позволяет уменьшить время вычисления и повысить вероятность правильного обнаружения цели за счет использования непрореженного дискретного лифтинг вейвлет-преобразования Хаара для вычисления ковариационного дескриптора.

Ил. 5. Библиогр. – 8 назв.

УДК 539.184;621.382.2;621.384,

Комаров Ф. Ф., Камышан А. С., Пилыко В. В., Гришин П. А., Урьев Г. А. **Спектрометр характеристического рентгеновского излучения с ионным возбуждением** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 22–25.

На базе электростатического ускорителя ионов АН–2500 создан спектрометр характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) с ионным возбуждением. Измеренное по линии 5,9 кэВ спектрометрического источника ^{55}Fe энергетическое разрешение спектрометра составляет 151 эВ. Проведены измерения энергетических спектров ХРИ срезов костных тканей, взятых у прооперированных по поводу замены тазобедренного сустава больных коксартрозом. Показано, что интенсивность линий фосфора и кальция у больной ткани уменьшается на 20 и 30 % соответственно. В то же время существенно, почти в пять раз, возрастает количество хлора, что свидетельствует о наличии солевых отложений в больной ткани.

Ил. 4. Библиогр. – 2 назв.

УДК 533.9.004.14; 537.872.31

Симончик Л. В., Усачёнок М. С. **Одномерная электромагнитная полосовая структура из плазменных столбов** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 26–31.

Представлены результаты моделирования и экспериментального исследования одномерной электромагнитной полосовой структуры, образованной исключительно плазменными столбами в волноводе 3-сантиметрового диапазона длин волн. Моделирование показало, что у плазменной электромагнитной полосовой структуры формируется полосовой спектр пропускания при значениях концентрации электронов в плазменных столбах более 10^{14} см^{-3} и диаметре столбов 3–4 мм. Расчетные спектры пропускания находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Продемонстрирована возможность изменения длительности импульса СВЧ от 10 микросекунд до десятков наносекунд. Плазменная электромагнитная полосовая структура также протестирована при большой мощности СВЧ излучения (~50 кВт).

Ил. 5. Библиогр. – 14 назв.

УДК 536.424

Троянчук И. О., Чобот А. Н., Мантыцкая О. С., Терешко Н. В., Чобот Г. М., Ефимова Е. А., Пастушонко С. Н. **Магнитные взаимодействия между ионами марганца и кобальта в оксидах со структурой перовскита** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 32–36.

Проведены нейтроннографические и магнитные измерения составов $\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (Ln – лантанонд). Показано, что при возрастании содержания ионов кобальта его валентность повышается с двух до трех. Трехвалентный кобальт в основном находится в низкоспиновом состоянии, и только незначительная часть ионов кобальта – в высокоспиновом состоянии. Обменные взаимодействия между Co^{3+} и Mn^{4+} являются ферромагнитными и очень близки по величине к положительным обменным взаимодействиям между ионами Co^{2+} и Mn^{4+} .

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 9 назв.

УДК 517.958:537.311.1;621.315.592

Поклонский Н. А., Ковалев А. И., Вирко С. А. **Дрейф и диффузия электронов по двухуровневым (трехзарядным) точечным дефектам в кристаллических полупроводниках** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 37–43.

В дрейфово-диффузионном приближении рассматривается миграция как одиночных электронов, так и пар электронов (биполонов) посредством прыжков их между неподвижными точечными дефектами одного сорта (вида) в трех зарядовых состояниях

(-1, 0, +1) при наложении на полупроводник внешнего электрического поля. Получены аналитические выражения для длины экранирования стационарного электрического поля и длины диффузии электронов, прыгающих по таким дефектам кристаллической решетки.

Библиогр. – 16 назв.

УДК 539.12

Веко О. В., Редьков В. М. **О ковариантности условий обращения в ноль тока J^z для дираковского поля на границах области между двумя плоскостями** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 44–50.

Развита ковариантная форма представления условий обращения в ноль третьей проекции тока дираковского поля на границах области между двумя параллельными плоскостями, пригодная для использования в любом базисе матриц Дирака. Полученные условия содержат четыре произвольных фазовых параметра. Решения уравнения Дирака с такими свойствами соответствующего тока представляют особый интерес в контексте исследования эффекта Казимира для спинорного поля в области, ограниченной двумя плоскостями.

Библиогр. – 2 назв.

УДК 530.145

Кудряшов В. В., Баран А. В. **Решение уравнения Шрёдингера для параболического двухъямного потенциала** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 51–55.

Симметричный двухъямный потенциал построен с помощью гладкого соединения трех параболических потенциалов. Для этого потенциала получено точное аналитическое решение уравнения Шрёдингера и проведено сравнение с результатами применения модифицированного ВКБ-приближения.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 535.354+539.194+544.163.2

Павлович В. С. **Затухание S_1 -состояния перидинина в средах различной полярности и конформеры** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 56–60.

Теория безызлучательных переходов, основанная на модели ориентационного уширения электронных уровней, использована для интерпретации литературных данных по влиянию полярности среды на длительность $S_1(A_g^-)$ -состояния каротиноида перидинина. Сделан вывод, что молекулы перидинина сильно взаимодействуют с внутренним электрическим полем, создаваемым окружением. Вследствие этого в возбужденном $S_1(A_g^-)$ -состоянии перидинина существует в виде двух конформеров I и II. Конформер I доминирует в нейтральных и слабо полярных средах и имеет постоянный дипольный момент (ПДМ) 40,7 Д. Его состояние классифицировано как состояние с внутримолекулярным переносом заряда $S_1(A_g^- / ICT)$. Конформер II существует в сильно полярных средах и имеет ПДМ 42,8 Д. Состояние конформера II рассматривается как состояние с разделенным зарядом $S_1(A_g^- / ICT)$.

Ил. 3. Библиогр. – 18 назв.

УДК 543.554.6

Рахманько Е. М., Слепцова Н. Н., Цыганов А. Р. **Кадмиевые функции пленочных ионоселективных электродов на основе триниоктадециламмония тетрахлоорокадмиата и тетраиодокадмиата** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 61–66.

Работа посвящена изучению кадмиевых функций пленочных ионоселективных электродов на основе триниоктадециламмония тетрахлоорокадмиата и тетраиодокадмиата. Дано объяснение влиянию концентрации фона ионов лигандов на вид и аналитические параметры кадмийгалогенидных электродов. Установлено, что рост концентрации ионов лигандов неоднозначно влияет на функционирование кадмийгалогенидных электродов. Изучено влияние природы пластификатора на функционирование кадмийгалогенидных электродов. Установлено, что наиболее выгодными аналитическими параметрами обладают кадмийгалогенидные электроды, пластифицированные α -бромнафталином.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 13 назв.

УДК 544.77.051

Плиско Т. В., Бильдюкевич А. В. **Структура и свойства дисперсий многостенных углеродных нанотрубок в N,N-диметилацетамиде** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 67–70.

Проведено исследование структуры и свойств дисперсий многостенных углеродных нанотрубок в N,N-диметилацетамиде с различными полимерными диспергирующими агентами: поливинилпирролидоном, полиэтиленгликолем, триблоксополимерами поли(этиленгликоль)–поли(пропиленгликоль)–поли(этиленгликоль), этилендиамин тетракис(этоксилат–блок–пропоксилат) тетролом различных молекулярных масс. Установлено, что лучшей диспергирующей способностью обладает поливинилпирролидон. Показано, что размер частиц и степень диспергирования многостенных углеродных нанотрубок в N,N-диметилацетамиде зависят от природы и молекулярной массы полимерного диспергирующего агента, а также качества растворителя по отношению к диспергирующему агенту.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 13 назв.

УДК 546.922:541.49+547.796.1

Серебрянская Т. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Ивашкевич О. А. **Синтез, физико-химические свойства и цитотоксическая активность бискарбоксилатокмплексов платины(II) с N-замещенными 5-аминотетразолами** // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 71–76.

Разработаны эффективные методы получения тетразолсодержащих дикарбоксилатокмплексов платины, с помощью которых синтезированы оксалато-, малонато- и сукцинатаокмплексы платины (II) с 1-*R*- и 2-*R*-5-аминотетразолами ($R = 1\text{-CH}_3, 2\text{-CH}_3, 1\text{-C}_6\text{H}_5, 2\text{-t-C}_4\text{H}_9$), представляющие собой аналоги третьего поколения платиновых противоопухолевых препаратов. В результате исследования физико-химических свойств полученных комплексов показано, что они обладают достаточной устойчивостью в растворе для проведения исследований их биологической активности. В результате экспериментального определения антипролиферативной активности и внутриклеточной концентрации исследуемых комплексов показано, что увеличение гидрофобности входящих в состав тетразольного лиганда заместителей сопровождается увеличением липофильности комплексов и их внутриклеточной концентрации, что и приводит к росту их цитотоксической активности, и выявлено два соединения-лидера, а именно оксалатокмплексы платины с 5-амино-1-фенил- и 5-амино-2-*трет*-бутилтетразолами *цис*-конфигурации, обладающие наилучшим сочетанием антипролиферативной активности, липофильности и растворимости.

Ил. 1. Библиогр. – 15 назв.

УДК 547.914.4

Хлебникова Т. С., Пивень Ю. А., Лахвич Ф. А. Синтез конъюгатов пентациклических тритерпеновых кислот ряда лупана с производными 6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-онов // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 77–81.

Разработаны и реализованы подходы к синтезу конъюгатов бетулоновой и бетулиновой кислот с производными 6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-онов. Конъюгат бетулоновой кислоты получен ацилированием оксима 1-арил-3-(перфторалкил)-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-она хлорангидридом бетулоновой кислоты. Синтез конъюгата бетулиновой кислоты осуществлен путем ацилирования 7-амино-3-перфторалкил-1-арил-6,7-дигидро-1*H*-индазол-4(5*H*)-она хлорангидридом 3-О-(2-хлоро-2-оксоацетил)бетулиновой кислоты.

Ил. 2. Библиогр. – 15 назв.

УДК 575.174.015.3

Панкратов В. С., Кушнеревич Е. И., Чеботарев Л. Ю., Мецпалу Э., Давыденко О. Г. Формирование пула митохондриальной ДНК белорусских татар: дальние миграции и смешение генофондов // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 82–87.

Белорусские татары – потомки переселенцев из Золотой Орды, проживающие на территории современной Беларуси уже более шести столетий, представляют собой народ с интересной популяционной историей. Для выявления их филогенетической близости с другими этносами, а также интенсивности генетического обмена с хозяйской популяцией нами было предпринято изучение генофонда белорусских татар по маркерам митохондриальной ДНК. Полученные результаты позволяют говорить о смешанном происхождении пула мтДНК белорусских татар: часть гаплотипов филогенетически близки к мтДНК из популяций Сибири и Центральной Азии, в то время как другая часть имеет западно-евразийское происхождение. Также найдены свидетельства потока генов по женской линии от белорусов к белорусским татарам.

Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. – 15 назв.

УДК 616-13-008.21

Гайшун Е. И., Гайшун И. В., Пристром А. М. Классификация показателей локальных упругих свойств артерий // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 88–91.

Все показатели локальных упругих свойств артерий разделены на 2 класса: показатели эластичности и индексы растяжимости. Первые учитывают толщину комплекса интима-медиа и поэтому ориентированы на оценку эластичности материала сосудистой стенки, вторые этот параметр не учитывают, вследствие чего оценивают растяжимость сосуда. Кроме того, показатели классифицированы на три группы по степени зависимости их от артериального давления: сильная, средняя и слабая зависимость.

Табл. 2. Библиогр. – 14 назв.

УДК 539.2/6+530.417+541.1

Зайцев А. Л., Плескачевский Ю. М. Локальная энергетическая неоднородность плоских поверхностей оксидов алюминия и титана // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 92–98.

Методом функционала плотности изучена локальная энергетическая неоднородность поверхностей оксидов алюминия и титана. Расчетами по схеме периодических ячеек установлено, что положения центров адсорбции, соответствующие минимумам потенциальной энергии взаимодействия поверхности с пробной частицей (атом водорода), зависят от ее расстояния до поверхности. На расстояниях более 2 Å активные центры на поверхностях (0001) Al₂O₃ и (001) TiO₂ характеризуются одним глобальным энергетическим минимумом, находящимся над поверхностным атомом металла. На расстояниях порядка 1–2 Å глобальный минимум вырождается в несколько энергетических состояний, кратность которых определяется симметрией исходной поверхности. В пределах элементарной поверхностной ячейки (0001) Al₂O₃ находится три активных центра с гексагональной симметрией, а на поверхности (001) TiO₂ – два центра с зеркальной симметрией, смещенных к атому металла относительно положений максимумов электронной плотности поверхностных атомов кислорода. Результаты объясняются возмущением, вносимым электроном пробной частицы в распределение поверхностной плотности, что приводит к вырождению активного центра. Положения вырожденных центров не совпадают с пространственной геометрией атомов металла и кислорода на поверхности оксида.

Ил. 4. Библиогр. – 20 назв.

УДК 546.28

Кудина Е. Ф. Особенности диэлектрического нагрева щелочесиликатного раствора // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 99–105.

Проведены сравнительные исследования влияния диэлектрического и изотермического процессов нагрева на свойства водного раствора силиката натрия и формируемые из него ксерогели. Показано, что вязкость раствора после термообработки изменяется в две стадии. Вид воздействия определяет значения структурной энергии активации вязкого течения и кинетику процесса структурообразования водного раствора силиката натрия, а также фазовый состав и морфологию получаемых из него ксерогелей.

Табл. 4. Ил. 4. Библиогр. – 15 назв.

УДК 621.7:621.8:621.9:536.75

Хейфец М. Л. Синергетический анализ структурообразования в металлах при термических, деформационных и комбинированных воздействиях // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 106–111.

Проведен сравнительный анализ самоорганизации структур при интенсивных комплексных технологических и эксплуатационных воздействиях путем выделения во времени параметров порядка при охлаждении материалов или разгрузке поверхностей изделий с определением устойчивости режимов состояния термодинамической системы. Предложены пути интенсификации структурообразования при обработке металлов и сплавов, реализующие сочетание управляющих параметров термических и деформационных воздействий.

Библиогр. – 15 назв.

УДК 316.33:321

Барановский Н. А. Социально-правовая система предупреждения правонарушений несовершеннолетних и ювенального правосудия // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 112–118.

На основе междисциплинарного социолого-правового подхода и системной методологии рассматриваются особенности генезиса и детерминации правонарушений несовершеннолетних. Разработана авторская теоретико-прикладная модель системы предупреждения правонарушений несовершеннолетних и ювенального правосудия, которая рассматривается как эффективный социальный механизм совершенствования национального законодательства и устойчивого снижения правонарушений среди молодежи.

УДК 316.46:303.443.2(476)

Котляров И. В. Лидерство как теоретический конструкт и социальная реальность: экспликация дефиниций, технологии формирования, социологические тренды // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 3. С. 119–125.

Раскрыты основные теоретические и методологические аспекты лидерства, по результатам многолетнего социологического мониторинга проанализировано отношение жителей Беларуси к основным политическим процессам и лидерам независимого белорусского государства.

Библиогр. – 11 назв.