

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

МИНСК, БЕЛОРУССКАЯ НАУКА, 2016, ТОМ 60, № 3

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Редакционная коллегия:

В. Г. Гусаков (главный редактор),

А. В. Кильчевский (заместитель главного редактора),

С. Я. Килин (заместитель главного редактора),

С. А. Чижик (заместитель главного редактора),

И. М. Богдевич, П. А. Витязь, И. Д. Вологовский, И. В. Гайшун, С. В. Гапоненко,

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, А. П. Ласковнев,

О. Н. Левко, А. И. Лесникович, В. Ф. Логинов, А. А. Махнач, А. А. Михалевич,

М. Е. Никифоров, В. А. Орлович, О. Г. Пенязьков, Ю. М. Плескачевский,

Н. С. Сердюченко, А. Ф. Смеянович, Л. М. Томильчик, С. А. Усанов,

Л. В. Хотылева, В. А. Хрипач, И. П. Шейко,

ведущий редактор **Т. П. Петрович**

Адрес редакции:

220072, Минск, ул. Академическая, 1, к. 119,

тел. 284-19-19

csl.bas-net.by/Web/Pages/magNAS.asp

E-mail: doklady_nanb@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Липницкий А. В. Оценки отклонения решений линейных дифференциальных систем Миллионщикова от соответствующих тригонометрических сумм.....	5
Корзюк В. И., Наумовец С. Н. Классическое решение смешанной задачи для одномерного волнового уравнения с производными высокого порядка в граничных условиях.....	11
Габасов Р., Дмитрук Н. М., Кириллова Ф. М. Децентрализованное управление в линейно-квадратичной задаче при наличии запаздывания в информационном канале.....	18
Янчевский В. И. О циклических инвариантных башнях в involutive алгебрах с делением.....	25
Гороховик В. В., Трофимович М. А. Минимаксное и максиминное представления положительно однородных функций линейными функциями.....	29
Забрейко П. П., Михайлов А. В. О корректности некоторых классов несамосопряженных операторов.....	35

ФИЗИКА

Казак Н. С., Агашков А. В., Хило Н. А., Варанецкий А. М. Особенности фокусировки света плоской линзой на основе структуры металл–диэлектрик.....	43
Толкачева Е. А., Мурын Л. И., Коршунов Ф. П. Локальные колебательные моды комплекса дивансия–два атома кислорода в кремнии.....	51

Троянчук И. О., Бушинский М. В., Карпинский Д. В., Чобот А. Н., Терешко Н. В., Мантыцкая О. С., Чобот Г. М. Кристаллическая структура и слабый ферромагнетизм мультиферроиков $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Mn_xO_3$...	57
Овсюк Е. М. Нерелятивистское описание векторной частицы в расширяющейся Вселенной де Ситтера	63
<i>ХИМИЯ</i>	
Круль Л. П., Бутовская Г. В., Шахно О. В., Рогачев А. А., Рогачев А. В., Тапальский Д. В., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю. Механизм формирования полилактидных покрытий из активной газовой фазы	72
Петкевич А. В., Еремин А. Н., Агабеков В. Е., Семашко Т. В., Михайлова Р. В. Формирование нанокомпозита, содержащего железо и катионные полимеры	79
Поткин В. И., Клецков А. В., Лидер Е. В., Лавренова Л. Г., Золотарь Р. М. Синтез и структура комплексов хлорида и бромиды меди(II) с 4,5-дихлоризотиазол- <i>N</i> -(2-гидроксиэтил)-3-карбоксамидом ...	86
Куприенко О. С., Шабуня П. С., Фатыхова С. А., Свиридов О. В. Синтез и параметры взаимодействия с антителами нового биоконъюгата хлорамфеникол-диэтилентриаминтетраацетат европия	93
<i>БИОЛОГИЯ</i>	
Орловская О. А., Вакула С. И., Кубрак С. В., Хотылёва Л. В., Кильчевский А. В. Оценка полиморфизмов генов <i>LcyE</i> и <i>CrtRBI</i> , ассоциированных с повышенным уровнем провитамина А в зерне кукурузы (<i>Zea mays</i> L.), в коллекции образцов различного эколого-географического происхождения.....	100
Алехнович А. В., Гукасян Э. Х. Сравнительный анализ роста длиннопалого рака из белорусского оз. Соминское и армянского оз. Севан	105
<i>ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ</i>	
Ковтун В. А., Пасовец В. Н., Плескачевский Ю. М., Миховски М., Харламов А. И. Триботехнические и прочностные характеристики гибридных нанонаполненных металлополимерных порошковых композитов	108
<i>СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ</i>	
Трусевич Н. Э., Ничипорович С. А., Кулак М. И. Имитационно-аналитическая модель планирования и реализации управленческого цикла в современных организационных структурах	114
<i>АГРАРНЫЕ НАУКИ</i>	
Лапа В. В., Михайловская Н. А. Активность процессов минерализации и гумификации в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкоуглинистой почве в зависимости от применения удобрений	122

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2016. Т. 60, № 3

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

Редактор Т. П. Петрович
Компьютерная верстка Ю. А. Агейчик

Сдано в набор 07.06.2016. Выпуск в свет 24.06.2016. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 160 экз. Заказ 130.

Цена номера: индивидуальная подписка – 102 900 руб.; ведомственная подписка – 252 168 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, 2016

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

MINSK, BELORUSSKAYA NAUKA, 2016, Vol. 60, N 3

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

Editorial Board:

V. G. Gusakov (Editor-in-Chief),
S. Ya. Kilin (Associate Editor-in-Chief),
A. V. Kilchevsky (Associate Editor-in-Chief),
S. A. Chizhik (Associate Editor-in-Chief),
I. M. Bogdevich, A. Ye. Daineko, I. V. Gaishun, S. V. Gaponenko, O. A. Ivashkevich,
N. A. Izobov, N. S. Kazak, L. V. Khotyleva, V. A. Khripach,
A. A. Kovalenya, F. F. Komarov, I. V. Kotlyarov, V. A. Labunov, A. P. Laskovnev,
O. N. Levko, A. I. Lesnikovich, V. F. Loginov, A. A. Makhnach, A. A. Mikhalevich,
M. Ye. Nikiforov, V. A. Orlovich, O. G. Penyazkov, Yu. M. Pleskachevsky,
N. S. Serduchenko, I. P. Sheiko, A. F. Smeyanovich, L. M. Tomilchik,
S. A. Usanov, 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

csl.bas-net.by/Web/Pages/magNAS.asp

E-mail: doklady_nanb@mail.ru

CONTENTS

MATHEMATICS

Lipnitskii A. V. Estimated deviation of the solutions of Millionschikov's linear differential systems from the corresponding trygonometric sums	5
Korzyuk V. I., Naumavets S. N. Classical solution of a mixed problem for a one-dimensional wave equation with higher-order derivatives in the boundary conditions	11
Gabasov R., Dmitruk N. M., Kirillova F. M. Distributed control for a linear-quadratic problem subject to a delay in the communication network	18
Yanchevskii V. I. Cyclic invariant towers in division algebras with involutions	25
Gorokhovich V. V., Trafimovich M. A. Minimax and maximin representations of positively homogeneous functions through linear functions	29
Zabreiko P. P., Mikhailov A. V. Correctness of some classes of non self-adjoint operators	35

PHYSICS

- Kazak N. S., Agashkov A. V., Khilo N. A., Varanetski A. M.** Peculiarities of light focusing with a flat lens based on the metal-dielectric structure 43
- Tolkacheva E. A., Murin L. I., Korshunov F. P.** Local vibrational modes of the complex consisting of divacancy and two oxygen atoms in silicon 51
- Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Karpinsky D. V., Chobot A. N., Tereshko N. V., Mantyskaya O. S., Chobot G. M.** Crystal structure and weak ferromagnetism of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ multiferroics 57
- Ovsiyuk E. M.** Non-relativistic description for a spin 1 particle in expanding De Sitter universe 63

CHEMISTRY

- Krul L. P., Butovskaya G. V., Shakhno O. V., Rogachev A. A., Rogachev A. V., Tapalski D. V., Skakovski E. D., Tychinskaya L. Yu.** Mechanism of formation of polylactide coatings from the active gas phase 72
- Petkevich A. V., Eryomin A. N., Agabekov V. E., Semashko T. V., Mikhailova R. V.** Formation of nanocomposite, containing iron and cationic polymers..... 79
- Potkin V. I., Kletskov A. V., Lider E. V., Lavrenova L. G., Zolotar R. M.** Synthesis and structure of complexes of copper(II) chloride and bromide with 4,5-dichloroisothiazole-*N*-(2-hydroxyethyl)-3-carboxamide 86
- Kuprienko O. S., Shabunya P. S., Fatykhava S. A., Sviridov O. V.** Synthesis and parameters of interaction with antibodies of a new bioconjugate of chloramphenicol with europium diethylenetriaminetetraacetate 93

BIOLOGY

- Orlovskaya O. A., Vakula S. I., Kubrak S. V., Khotyleva L. V., Kilchevsky A. V.** Evaluation of *LcyE* and *CrtRBI* gene polymorphisms associated with an increased content of provitamin A in maize grain (*Zea mays* L.) in the collection of samples of different eco-geographical origin 100
- Alekhovich A. V., Ghukasyan E. Kh.** Comparative analysis of the narrow-clawed crayfish growth patterns in Lake Sominskoe in Belarus and in Lake Sevan in Armenia 105

TECHNICAL SCIENCES

- Kovtun V. A., Pasovets V. N., Pleskachevsky Yu. M., Mihovski M., Harlamov A. I.** Triboengineering and strength characteristics of the hybrid nanofilled metal-polymer powder composites 108

SOCIAL SCIENCES AND HUMANITIES

- Trusevich N. E., Nichiporovich S. A., Kulak M. I.** Simulation and analytical model of planning and realization of the administrative cycle in modern organizational structures 114

AGRARIAN SCIENCES

- Lapa V. V., Michailovskaya N. A.** Activity of mineralization and humification processes in high-fertility dero-podzolic sandy-loam soil depending on the fertilizer application 122

МАТЕМАТИКА

УДК 517.926.4

А. В. ЛИПНИЦКИЙ

ОЦЕНКИ ОТКЛОНЕНИЯ РЕШЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СИСТЕМ МИЛЛИОНЩИКОВА
ОТ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИХ СУММ

(Представлено академиком Н. А. Изобовым)

Институт математики НАН Беларуси, Минск, Беларусь
ya.andrei173@yandex.by

Получена оценка нормы решений линейных дифференциальных систем из класса, включающего известные примеры почти периодических систем, неправильных по Ляпунову, с помощью специальных тригонометрических сумм.
Ключевые слова: линейная дифференциальная система, тригонометрическая сумма, оценка решений.

A. V. LIPNITSKII

ESTIMATED DEVIATION OF THE SOLUTIONS OF MILLIONSCHIKOV'S LINEAR DIFFERENTIAL
SYSTEMS FROM THE CORRESPONDING TRYGNOMETRIC SUMSInstitute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
ya.andrei173@yandex.by

The estimated norm of the solutions to the linear differential systems from special classes is obtained with the use of special trygonometric sums.

Keywords: linear differential system, trygonometric sum, estimation of solutions.

В работе [1] доказана положительность на множестве значений вещественного параметра μ положительной меры Лебега старшего характеристического показателя системы

$$\dot{x} = A_\mu(t)x, \quad x \in \mathbb{R}^2, \quad t \geq 0, \quad (1_\mu)$$

с матрицей коэффициентов вида

$$A_\mu(t) := \ln d_k \operatorname{diag}[1, -1], \quad 2k - 1 \leq t < 2k,$$

$$A_\mu(t) := (\mu + b_k) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad 2k - 2 \leq t < 2k - 1,$$

где $\mu, b_k \in \mathbb{R}$, $d_k \geq d > 1$, $k \in \mathbb{N}$ (в работе [2] тот же результат получен в случае $d > 16$).

Системы с такими коэффициентами обладают рядом свойств, позволяющих строить однопараметрические семейства с различными асимптотическими характеристиками. В частности, В. М. Миллионщиков использовал их в [3; 4] (см. также [5]) при построении неправильных по Ляпунову линейных дифференциальных систем с предельно периодическими и квазипериодическими коэффициентами.

Обозначим через $X_{A_\mu}(t, s)$, $t, s \geq 0$, матрицу Коши системы (1_μ) и положим $x_\mu(t) := X_{A_\mu}(t, 0)e_1$, где $e_1 := (1, 0)^T$.

В [6] установлено (это также вытекает из результатов [1]), что при любых $d_k \geq d > 1$, $k \geq 1$, интеграл

$$\int_0^\pi \|x_\mu(t)\| d\mu \quad (2)$$

неограниченно возрастает при $t \rightarrow +\infty$. Это означает отсутствие равномерных по $t \geq 0$, $\mu \in \mathbb{R}$ оценок сверху нормы решений системы (1_μ).

Случай, когда $\inf_{k \in \mathbb{N}} d_k = 1$, остается открытым.

Для каждого $n \in \mathbb{N}$ пусть $\beta_n := \sum_{k=1}^n b_k$, $h := \sup\{\ln d_k \mid k \in \mathbb{N}\}$.

В настоящей работе получена оценка нормы решений систем Миллионщикова с помощью специальных тригонометрических сумм, позволяющая связать предельное поведение при $t \rightarrow +\infty$ интеграла (2) с ограниченностью соответствующего тригонометрического ряда.

Т е о р е м а 1. Для любого $n \in \mathbb{N}$ справедлива оценка

$$\left\| \|x_\mu(2n)\| - \left| 1 + \sum_{k=1}^n (\ln d_k) e^{-2i(k\mu + \beta_k)} \right| \right\| \leq 4n^2 h^2 e^{2nh}. \quad (3)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Обозначим через $U(\varphi) \equiv \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$ матрицу поворота на угол φ против часовой стрелки.

Определим матрицы $B(\cdot)$ и $D(\cdot)$ равенствами $B(t) := A_\mu(t)$, $D(t) \equiv 0$ при $2k \leq t < 2k+1$, $k \in \mathbb{N}_0 := \mathbb{N} \cup \{0\}$, и $B(t) \equiv 0$, $D(t) := A_\mu(t)$ для всех остальных $t \geq 0$.

Тогда при любом $t \geq 0$ выполняется равенство $A(t) = B(t) + D(t)$.

Для всех $k \in \mathbb{N}_0$, $s \in [0, 1]$, выполняются соотношения (E обозначает единичную матрицу)

$$X_A(s + 2k + 1, 2k + 1) = \text{diag}[d_{k+1}^s, d_{k+1}^{-s}], \quad (4)$$

$$X_A(s + 2k, 2k) = X_B(s + 2k, 2k) = U((\mu + b_{k+1})s), \quad (5)$$

$$X_B(s + 2k + 1, 2k + 1) = E. \quad (6)$$

Тогда для каждого $t \in [2k - 1, 2k]$, $k \in \mathbb{N}$, справедливы равенства

$$\begin{aligned} X_B(t, 0) &= X_B(t, 2k - 1) \prod_{j=1}^k (X_B(2k + 1 - 2j, 2k - 2j) X_B(2k - 2j, 2k - 2j - 1)) \stackrel{(6)}{=} \\ & \prod_{j=1}^k X_B(2k + 1 - 2j, 2k - 2j) \stackrel{(5)}{=} \prod_{j=1}^k U((\mu + b_{k-j+1})s) = U(k\mu + \beta_k). \end{aligned} \quad (7)$$

Поскольку матрица $B(\cdot)$ – кососимметрическая, ее матрица Коши ортогональна [7, с. 109], откуда следует для всех $\tau, s \geq 0$ равенство

$$\|X_B(\tau, s)\| = 1. \quad (8)$$

Из соотношений (4) и (5) для любых $s \in [0, 1]$, $\delta \in \{0, 1\}$ вытекают оценки

$$\|X_{A_\mu}(s + 2k + \delta, 2k + \delta)\| \stackrel{(4),(5)}{\leq} \max\{\|\text{diag}[d_{k+1}^s, d_{k+1}^{-s}]\|, \|U((\mu + b_{k+1})s)\|\} = d_{k+1}^s. \quad (9)$$

Отсюда для всех $t \geq 0$ следуют неравенства ($[\cdot]$ обозначает целую часть числа)

$$\begin{aligned} \|X_{A_\mu}(t, 0)\| &= \left\| X_{A_\mu}(t, [t]) \prod_{k=0}^{[t]-1} X_{A_\mu}(k+1, k) \right\| \leq \\ & \|X_{A_\mu}(t, [t])\| \prod_{k=0}^{[t]-1} \|X_{A_\mu}(k+1, k)\| \stackrel{(9)}{\leq} e^{th}. \end{aligned} \quad (10)$$

В силу формулы Коши [8, с. 47] имеем соотношения

$$X_A(t) = X_{B+D}(t) = X_B(t) + \int_0^t X_B(t, s)D(s)X_{B+D}(s, 0)ds. \quad (11)$$

Отсюда с учетом (8), (10) следуют неравенства

$$\begin{aligned} \|X_A(t) - X_B(t)\| &\stackrel{(11)}{=} \left\| \int_0^t X_B(t, s)D(s)X_{B+D}(s, 0)ds \right\| \leq \\ &\int_0^t \|X_B(t, s)\| \|D(s)\| \|X_{B+D}(s, 0)\| ds \stackrel{(8),(10)}{\leq} t e^{th} \sup_{s \geq 0} \|D(s)\| \leq t h e^{th}. \end{aligned} \quad (12)$$

Матрицы

$$E, \quad I := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad J := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad K := IJ = -JI \quad (13)$$

порождают алгебру кватернионов [9, с. 27].

Для любого $\varphi \in \mathbb{R}$ имеем равенства

$$\begin{aligned} IU(\varphi) &= I(E \cos \varphi - J \sin \varphi) = I \cos \varphi - K \sin \varphi \stackrel{(13)}{=} \\ &I \cos \varphi + JI \sin \varphi = (E \cos \varphi + J \sin \varphi)I = U(-\varphi)I. \end{aligned} \quad (14)$$

Отсюда, полагая $\varphi := k\mu + \beta_k$, поскольку $D(t) \equiv 0$ при $2k \leq t < 2k+1$, $k \in \mathbb{N}_0$, учитывая (7), получаем соотношения

$$\begin{aligned} \int_0^{2n} X_B(0, s)D(s)X_B(s, 0)ds &= \sum_{k=1}^n \int_{2k-1}^{2k} X_B(0, s)D(s)X_B(s, 0)ds \stackrel{(7)}{=} \\ &\sum_{k=1}^n \int_{2k-1}^{2k} U(-k\mu - \beta_k)I(\ln d_k)U(k\mu + \beta_k)ds \stackrel{(14)}{=} \sum_{k=1}^n (\ln d_k)U(-2k\mu - 2\beta_k)I. \end{aligned} \quad (15)$$

Вследствие формул (7), (11), (15) справедливы равенства

$$\begin{aligned} X_A(2n, 0) &\stackrel{(11)}{=} X_B(2n, 0)(E + \int_0^{2n} X_B(0, s)D(s)X_{B+D}(s, 0)ds) = \\ &X_B(2n, 0)(I + \int_0^{2n} X_B(0, s)D(s)X_B(s, 0)ds) + \int_0^{2n} X_B(2n, s)D(s)(X_A(s) - X_B(s))ds \stackrel{(7),(15)}{=} \\ &U(n\mu + \beta_n)(I + \sum_{k=1}^n (\ln d_k)U(-2k\mu - 2\beta_k)\text{diag}[1, -1]) + C(2n), \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \|C(t)\| &= \left\| \int_0^t X_B(t, s)D(s)(X_A(s) - X_B(s))ds \right\| \leq \\ &\int_0^t \|X_B(t, s)\| \|D(s)\| \|X_A(s) - X_B(s)\| ds \stackrel{(8),(12)}{\leq} t^2 h e^{th} \sup_{s \geq 0} \|D(s)\| \leq t^2 h^2 e^{th}, \quad t \geq 0. \end{aligned}$$

Тогда выполняются соотношения

$$\begin{aligned} 4n^2 h^2 e^{2nh} \geq \|C(2n)e_1\| &= \left\| X_A(2n, 0)e_1 - U(n\mu + \beta_n)(I + \sum_{k=1}^n (\ln d_k)U(-2k\mu - 2\beta_k)e_1 \right\| \geq \\ &\left\| X_A(2n, 0)e_1 \right\| - \left\| U(n\mu + \beta_n)(I + \sum_{k=1}^n (\ln d_k)U(-2k\mu - 2\beta_k)e_1 \right\| = \\ &\left\| x_\mu(2n) \right\| - \left| 1 + \sum_{k=1}^n (\ln d_k) e^{-2i(k\mu + \beta_k)} \right|. \end{aligned}$$

Таким образом, верна оценка (3). Теорема доказана.

Следующая теорема 2 содержит оценку отклонения логарифма нормы решения системы (1_μ) от модуля соответствующей тригонометрической суммы.

Положим $S_n := 2^{-2} \sum_{k=1}^n (d_k^2 - d_k^{-2}) \cos 2(k\mu + \beta_k)$, $h_n := \max_{1 \leq k \leq n} (d_k - d_k^{-1})$.

Т е о р е м а 2. Для любого $n \in \mathbb{N}$ справедлива оценка

$$|\ln \|x_\mu(2n)\| - S_n| \leq n(n+5)h_n^2 \max_{1 \leq k \leq n} d_k^4. \quad (17_n)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Для любых ненулевых векторов $x = (x_1, x_2)^T$, $y = (x_1, x_2)^T \in \mathbb{R}^2$ обозначим через $\angle(x, y) \in [-\pi, \pi)$ угол между векторами x и y , отсчитываемый от x к y по направлению против часовой стрелки, т. е. таким образом, что выполняется равенство $y/|y| = U(\angle(x, y))x/|x|$.

Согласно [10, с. 635] справедливы соотношения

$$|x| |y| \sin \angle(x, y) = x \vee y, \quad (18)$$

где $x \vee y = x_1 y_2 - x_2 y_1$ обозначает псевдоскалярное произведение векторов x и y .

Для любого $y = (\cos \varphi, \sin \varphi)^t$, $\varphi \in \mathbb{R}$, полагая $D_k := \text{diag}[d_k, d_k^{-1}]$, поскольку $D_k y = (d_k \cos \varphi, d_k^{-1} \sin \varphi)^t$, имеем неравенство $|\angle(D_k y, y)| \leq \pi/2$, откуда, в силу равенства (18), следуют соотношения

$$\begin{aligned} 2^{-1} |\angle(D_k y, y)| &\leq |\sin \angle(D_k y, y)| = \frac{D_k y \vee y}{\|D_k y\| \|y\|} = \frac{(d_k - d_k^{-1}) \sin \varphi \cos \varphi}{\sqrt{d_k^2 \cos^2 \varphi + d_k^{-2} \sin^2 \varphi}} = \\ &= \frac{(d_k - d_k^{-1}) \sqrt{|\sin \varphi \cos \varphi|}}{\sqrt{d_k^2 |\text{ctg} \varphi| + d_k^{-2} |\text{tg} \varphi|}} = \frac{(d_k - d_k^{-1}) \sqrt{|2^{-1} \sin 2\varphi|}}{\sqrt{2 + (d_k \sqrt{|\text{ctg} \varphi|} - d_k^{-1} \sqrt{|\text{tg} \varphi|})^2}} \leq 2^{-1} (d_k - d_k^{-1}). \end{aligned} \quad (19)$$

Положим $\beta_0 := 0$ и обозначим $z_k(\mu) := U(k\mu + \beta_k)e_1$, $k \in \mathbb{N}_0 := \mathbb{N} \cup \{0\}$. Предположим, что для некоторого $k \in \mathbb{N}_0$ справедлива оценка

$$|\angle(x_\mu(2k), z_k)| \leq kh_k / 2. \quad (20_k)$$

Тогда, вследствие (19), имеем неравенства

$$\begin{aligned} |\angle(x_\mu(2k+2), z_{k+1})| &\leq |\angle(x_\mu(2k+2), x_\mu(2k+1))| + |\angle(x_\mu(2k+1), z_{k+1})| = \\ &= |\angle(D_{k+1} x_\mu(2k+1), x_\mu(2k+1))| + |\angle(U(\mu + b_{k+1}) x_\mu(2k), U(\mu + b_{k+1}) z_k)| \leq \\ &= 2^{-1} (d_{k+1} - d_{k+1}^{-1}) + |\angle(x_\mu(2k), z_k)| \leq (k+1)h_{k+1} / 2. \end{aligned}$$

Таким образом, выполняется (17_{k+1}) . По индукции, с учетом очевидного равенства в (20_0) , следует справедливость (20_n) для всех $n \in \mathbb{N}$.

Зафиксируем произвольные $k \in \mathbb{N}$ и $\varphi \in \mathbb{R}$. Имеют место соотношения

$$|(\ln \|D_k y\|)'_\varphi| = \left| \frac{-(d_k^2 - d_k^{-2}) \sin 2\varphi}{d_k^2 \cos^2 \varphi + d_k^{-2} \sin^2 \varphi} \right| = \left| \frac{2(d_k^2 - d_k^{-2})}{2 + (d_k \sqrt{|\text{ctg} \varphi|} - d_k^{-1} \sqrt{|\text{tg} \varphi|})^2} \right| \leq (d_k^2 - d_k^{-2}).$$

Отсюда для любых $y, v \in \mathbb{R}^2$, $\|y\| = \|v\|$, вытекает оценка

$$\left| \ln \frac{\|D_k y\|}{\|D_k v\|} \right| \leq (d_k^2 - d_k^{-2}) |\angle(y, v)| \leq 2d_k h_k |\angle(y, v)|. \quad (21_k)$$

Справедливы равенства

$$\begin{aligned} \|D_k U(\varphi) e_1\|^2 &= d_k^2 \cos^2 \varphi + d_k^{-2} \sin^2 \varphi = \\ 2^{-1}[(d_k^2 + d_k^{-2}) + (d_k^2 - d_k^{-2}) \cos 2\varphi] &= 1 + 2^{-1}(d_k - d_k^{-1})^2 + 2^{-1}(d_k^2 - d_k^{-2}) \cos 2\varphi. \end{aligned} \quad (22)$$

Согласно [11, с. 160] при любом $\alpha > -1$ верны неравенства

$$\alpha \geq \ln(1 + \alpha) \geq \frac{\alpha}{1 + \alpha} = \alpha - \frac{\alpha^2}{1 + \alpha},$$

из которых, полагая $\alpha := 2^{-1}(d_k - d_k^{-1})^2 + 2^{-1}(d_k^2 - d_k^{-2}) \cos 2\varphi$ и учитывая (22), получаем соотношения

$$0 \geq 2 \ln \|D_k U(\varphi) e_1\| - \alpha \geq -\alpha^2 / (1 + \alpha). \quad (23)$$

В силу (22) выполняются оценки $1 + \alpha = d_k^2 \cos^2 \varphi + d_k^{-2} \sin^2 \varphi \geq d_k^{-2}$, влекущие за собой неравенства

$$\alpha^2 / (1 + \alpha) \leq \alpha^2 d_k^2 \leq d_k^2 [2^{-1}(d_k - d_k^{-1})^2 + 2^{-1}(d_k^2 - d_k^{-2})]^2 \leq 4^{-1} d_k^2 (d_k - d_k^{-1})^2 (2d_k)^2 \leq d_k^4 h_k^2.$$

Отсюда и из (23) следуют соотношения

$$\begin{aligned} d_k^4 h_k^2 > h_k^2 > 2^{-2}(d_k - d_k^{-1})^2 &\geq \ln \|D_k U(\varphi) e_1\| - 2^{-2}(d_k^2 - d_k^{-2}) \cos 2\varphi \geq \\ 2^{-2}(d_k - d_k^{-1})^2 - d_k^4 h_k^2 &> -d_k^4 h_k^2. \end{aligned} \quad (24_k)$$

Полагая в (21_{k+1}) $y := x_\mu(2n+1)$, $v = z_{n+1} \|x_\mu(2n+1)\|$, учитывая (20_{n+1}), имеем оценки

$$\begin{aligned} \left| \ln \frac{\|x_\mu(2n+2)\|}{\|x_\mu(2n+1)\|} - \ln \|D_{n+1} z_{n+1}\| \right| &= \left| \ln \frac{\|D_{n+1} x_\mu(2n+1)\|}{D_{n+1} z_{n+1} \|x_\mu(2n+1)\|} \right| \leq \\ 2d_{n+1} h_{n+1} | \angle(x_\mu(2n+1), z_{n+1}) | &\stackrel{(20_{n+1})}{\leq} (n+1) d_{n+1} h_{n+1}^2. \end{aligned} \quad (25)$$

Полагая $S_0 := 0$, получаем в формуле (17₀) точное равенство. Предположим неравенство (17_n) справедливым для некоторого $n \in \mathbb{N}$. Тогда в силу (24_{n+1}), (25) и предположения индукции, с учетом вытекающих из (5) равенств $\|x_\mu(2n+1)\| = \|U(\mu + b_{n+1}) x_\mu(2n)\| = \|x_\mu(2n)\|$, выполняются оценки

$$\begin{aligned} \left| \ln \|x_\mu(2n+2)\| - S_{n+1} \right| &= \left| \ln \frac{\|x_\mu(2n+2)\|}{\|x_\mu(2n+1)\|} + \ln \|x_\mu(2n)\| - (S_n + 2^{-2}(d_{n+1}^2 - d_{n+1}^{-2}) \cos 2((n+1)\mu + \beta_{n+1})) \right| = \\ \left(\left| \ln \frac{\|x_\mu(2n+2)\|}{\|x_\mu(2n+1)\|} - \ln \|D_{n+1} z_{n+1}\| \right| \right) &+ (\ln \|D_{n+1} z_{n+1}\| - 2^{-2}(d_{n+1}^2 - d_{n+1}^{-2}) \cos 2((n+1)\mu + \beta_{n+1})) + \\ (\ln \|x_\mu(2n)\| - S_n) &\leq (n+1) d_{n+1} h_{n+1}^2 + d_{n+1}^4 h_{n+1}^2 + n(n+5) h_n^2 \max_{1 \leq k \leq n} d_k^4 \leq \\ h_{n+1}^2 \left(\max_{1 \leq k \leq n+1} d_k^4 \right) &((n+1) + 5 + n(n+5)) \leq (n+1)(n+6) h_{n+1}^2 \max_{1 \leq k \leq n+1} d_k^4. \end{aligned}$$

Таким образом, справедливо соотношение (17_{n+1}). По индукции теорема 2 доказана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках совместного белорусско-российского проекта Ф14Р-011.

Список использованной литературы

1. Липницкий, А. В. Оценки снизу старшего характеристического показателя в однопараметрических семействах систем Миллионщикова / А. В. Липницкий // Тр. семинара им. И. Г. Петровского. – 2014. – Вып. 30. – С. 171–177.
2. Липницкий, А. В. О положительности старшего показателя Ляпунова в однопараметрических семействах линейных дифференциальных систем / А. В. Липницкий // Дифференц. уравнения. – 2009. – Т. 45, № 8. – С. 1095–1101.
3. Миллионщиков, В. М. Доказательство существования неправильных систем линейных дифференциальных уравнений с почти-периодическими коэффициентами / В. М. Миллионщиков // Дифференц. уравнения. – 1968. – Т. 4, № 3. – С. 391–396.
4. Миллионщиков, В. М. Доказательство существования неправильных систем линейных дифференциальных уравнений с квазипериодическими коэффициентами / В. М. Миллионщиков // Дифференц. уравнения. – 1969. – Т. 5, № 11. – С. 1979–1983; 1974. – Т. 10, № 3. – С. 569.
5. Липницкий, А. В. О решении В. М. Миллионщиковым проблемы Еругина / А. В. Липницкий // Дифференц. уравнения. – 2000. – Т. 36, № 12. – С. 1615–1620.
6. Липницкий, А. В. Оценки снизу нормы решений линейных дифференциальных систем с линейным параметром / А. В. Липницкий // Дифференц. уравнения. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 412–416.
7. Гайшун, И. В. Введение в теорию линейных нестационарных систем / И. В. Гайшун. – Минск, 1999.
8. Изобов, Н. А. Введение в теорию показателей Ляпунова / Н. А. Изобов. – Минск: БГУ, 2006. – 319 с.
9. Пирс, Р. Ассоциативные алгебры / Р. Пирс. – М.: Мир, 1986. – 543 с.
10. Математическая энцикл. – М., 1982. – Т. 1.
11. Bullen, P. S. A Dictionary of Inequalities. Pitman Monographs and Surveys in Pure and Applied Mathematics / P. S. Bullen. – Longman, Harlow, 1998. Vol. 97.

Поступило в редакцию 28.09.2015

УДК 517.958

Академик В. И. КОРЗЮК¹, С. Н. НАУМОВЕЦ²

КЛАССИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ СМЕШАННОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ОДНОМЕРНОГО ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ВЫСОКОГО ПОРЯДКА В ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

¹Институт математики НАН Беларуси, Минск, Беларусь
korzyuk@bsu.by

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
e-cveta@tut.by

В данной работе рассмотрена смешанная задача, где в качестве одного из граничных условий задана производная искомой функции произвольного порядка.

Ключевые слова: дифференциальные уравнения, гиперболические уравнения, частные производные, граничные условия, условия Коши, условия согласования, классическое решение.

V. I. KORZYUK, S. N. NAUMAVETS

CLASSICAL SOLUTION OF A MIXED PROBLEM FOR A ONE-DIMENSIONAL WAVE EQUATION WITH HIGHER-ORDER DERIVATIVES IN THE BOUNDARY CONDITIONS

¹Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
korzyuk@bsu.by

²Belarusian State University, Minsk, Belarus
e-cveta@tut.by

In this article we consider the mixed problem where the derivative of the unknown function of arbitrary order is set as one of the boundary conditions.

Keywords: differential equations, hyperbolic equations, partial derivatives, boundary conditions, Cauchy conditions, agreement conditions, classical solution.

Введение. Классическим решениям смешанных и других задач для одномерного волнового уравнения, заданного в полуполосе двумерной плоскости, посвящены многие статьи [1–5]. При исследовании этих задач методом характеристик построены решения в аналитическом виде. Однако во всех этих случаях порядок производных, входящих в граничные и интегральные условия, не превосходит порядка уравнения. Представляют интерес задачи для уравнений гиперболического типа, для которых задаются граничные условия с производными любого высокого порядка. Исследования такого рода задач не проводились и другими методами (например, сильные, обобщенные решения функциональными методами, методами Фурье, Галеркина и др.).

1. Постановка задачи. В замыкании $\bar{Q} = [0, \infty) \times [0, l]$ области $Q = (0, \infty) \times (0, l)$ двух независимых переменных $\mathbf{x} = (x_0, x_1) \in \bar{Q} \subset \mathbb{R}^2$ задано одномерное волновое уравнение

$$Lu = (\partial_{x_0}^2 u - a^2 \partial_{x_1}^2 u)(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \bar{Q}, \quad (1)$$

где a^2, l – положительные действительные числа; $\partial_{x_j}^2 = \partial^2 / \partial x_j^2$, $j = 0, 1$. К уравнению (1) на части границы ∂Q области Q присоединяются условия Коши

$$u(0, x_1) = \varphi(x_1), \quad \partial_{x_0} u(0, x_1) = \psi(x_1), \quad x_1 \in [0, l] \quad (2)$$

и граничные условия

$$D^{\alpha}u(x_0, 0) = \mu^{(1)}(x_0), \quad u(x_0, l) = \mu^{(2)}(x_0), \quad x_0 \in [0, \infty), \quad (3)$$

где $\alpha = (\alpha_0, \alpha_1)$ – мультииндекс; $D^{\alpha} = \partial_{x_0}^{\alpha_0} \partial_{x_1}^{\alpha_1} = \partial^{|\alpha|} / \partial x_0^{\alpha_0} \partial x_1^{\alpha_1}$, $|\alpha| = \alpha_0 + \alpha_1$.

Здесь для заданных функций $f: \bar{Q} \ni x \rightarrow f(x)$, $\varphi: [0, l] \ni x_1 \rightarrow \varphi(x_1)$, $\psi: [0, l] \ni x_1 \rightarrow \psi(x_1)$, $\mu^{(j)}: [0, \infty) \ni x_0 \rightarrow \mu^{(j)}(x_0)$, $j = 1, 2$, гладкость которых будет указана ниже.

Задача (1)–(3) в случае $\alpha = (0, 0)$ (первая смешанная задача) рассмотрена в [1; 2], в случае $\alpha = (0, 1)$ (вторая смешанная задача) – в [5]. Здесь предполагается, что порядок $|\alpha|$ производной $D^{\alpha}u$ функции u больше или равен двум.

2. Сведение задачи к случаю однородного уравнения. Общее решение уравнения (1) представляет собой [6] сумму

$$u(x) = u^{(0)}(x) + v(x), \quad (4)$$

где $u^{(0)}$ – общее решение однородного уравнения

$$(\partial_{x_0}^2 u^{(0)} - a^2 \partial_{x_1}^2 u^{(0)})(x) = 0, \quad (5)$$

v – частное решение неоднородного уравнения (1).

Функция v определяется формулой

$$v(x) = \int_0^{x_0} w(x_0 - \tau, \tau, x_1) d\tau, \quad (6)$$

$w(x_0, \tau, x_1)$ – решение уравнения (5) относительно независимых переменных x_0 и x_1 , удовлетворяющее условиям Коши

$$w(0, \tau, x_1) = 0, \quad \partial_{x_0} w(0, \tau, x_1) = f(\tau, x_1), \quad \tau \in [0, \infty), \quad x_1 \in [0, l],$$

где f – правая часть уравнения (1) (см. [4]). Значения функции w можно записать в явном виде через функцию f [4], а именно

$$v(x) = \sum_{j=1}^2 \int_0^{x_0} G^{(j)}(x_1 + (-1)^j a(x_0 - \tau), \tau) d\tau, \quad (7)$$

где

$$G^{(j)}(z, \tau) = \begin{cases} \frac{(-1)^j}{2a} \int_0^z f(\tau, \xi) d\xi, & z \in [0, l], \\ G^{(j,1)}(z, \tau), & z \in D(g^{(j)}) \setminus [0, l], \end{cases} \quad (8)$$

$$G^{(1,1)}(z, \tau) = -\frac{1}{2a} \sum_{k=0}^{m-1} \frac{1}{k!} \partial_z^k f(\tau, z)|_{z=0} z^{k+1},$$

$$G^{(1,2)}(z, \tau) = \frac{1}{2a} \int_0^l f(\tau, \xi) d\xi + \frac{1}{2a} \sum_{k=0}^{m-1} \frac{1}{k!} \partial_z^k f(\tau, z)|_{z=l} (z-l)^{k+1}, \quad (9)$$

$m = |\alpha| = \alpha_0 + \alpha_1$, если $|\alpha| \geq 2$, и $m = 2$, если $|\alpha| < 2$; $D(g^{(1)}) = (-\infty, l]$, $D(g^{(2)}) = [0, \infty)$.

Л е м м а 1. Если функция f принадлежит классу $C^{0, m-1}(\bar{Q})$, то функция v , определяемая формулами (6)–(9), принадлежит классу $C^m(\bar{Q})$, является решением уравнения (1) и удовлетворяет однородным условиям Коши

$$v(0, x_1) = \partial_{x_0} v(0, x_1) = 0,$$

где $C^{0,m-1}(\bar{Q})$ – множество непрерывных функций на \bar{Q} и непрерывно дифференцируемых по x_1 до порядка $m-1$, $C^m(\bar{Q})$ – множество непрерывно дифференцируемых до порядка m функций, заданных на множестве \bar{Q} .

Доказательство леммы 1 проводится непосредственной проверкой всех ее утверждений, используя явный вид задания функции v с помощью формул (6)–(9).

3. Задача для однородного уравнения (5). В качестве классического решения задачи (1)–(3) берется функция $u \in C^m(\bar{Q})$, которая удовлетворяет условиям (2) и (3). Согласно (4) и лемме 1, если $f \in C^{0,m-1}(\bar{Q})$, то задача (1)–(3) сводится к отысканию функции $u^{(0)} \in C^m(\bar{Q})$, которая является решением однородного уравнения (5) и удовлетворяет условиям Коши (2) и граничным условиям

$$\begin{aligned} D^\alpha u^{(0)}(x_0, 0) &= \mu^{(1)}(x_0) - D^\alpha v(x_0, 0) = \tilde{\mu}^{(1)}(x_0), \\ u^{(0)}(x_0, l) &= \mu^{(2)}(x_0) - v(x_0, l) = \tilde{\mu}^{(2)}(x_0). \end{aligned} \quad (10)$$

Отметим, что решение $u^{(0)}$ будет из класса $C^m(\bar{Q})$, если заданные функции кроме требований гладкости $f, \varphi, \psi, \tilde{\mu}^{(j)}$ или $\mu^{(j)}, j=1,2$, должны удовлетворять условиям согласования для точек $(0, 0)$ и $(0, l)$. Эти условия будут сформулированы ниже.

Общее решение уравнения (5) представляет собой [6; 7] сумму двух функций

$$u^{(0)}(x) = g^{(1)}(x_1 - ax_0) + g^{(2)}(x_1 + ax_0), \quad (11)$$

где $g^{(j)}$ – произвольные функции из класса $C^m(D(g^{(j)}))$. Области определения их как функций одного независимого переменного z следующие: $D(g^{(1)}) = (-\infty, l] \subset \mathbb{R}$, $D(g^{(2)}) = [0, \infty) \subset \mathbb{R}$, $x \in \bar{Q}$.

Из условий Коши находим значения $g^{(j)}(z)$ функций $g^{(j)}$, которые определяются формулами [8]

$$g^{(j)}(z) = g^{(j,0)}(z) = \frac{1}{2} \varphi(z) + \frac{(-1)^j z}{2a} \int_0^z \psi(\xi) d\xi + (-1)^j C, \quad z \in [0, l], \quad (12)$$

где C – произвольная постоянная из множества действительных чисел \mathbb{R} .

Далее значения $g^{(j)}(z)$ для $z \in D(g^{(j)}) \setminus [0, l]$ определяются из граничных условий (10). Удовлетворяя первому граничному условию, получаем уравнение

$$(-1)^{\alpha_0} a^{\alpha_0} d^{|\alpha|} g^{(1)}(z) + a^{\alpha_0} d^{|\alpha|} g^{(2)}(-z) = \tilde{\mu}^{(1)}\left(-\frac{z}{a}\right), \quad z \in [-l, 0],$$

или

$$d^{|\alpha|} g^{(1)}(z) = (-1)^{\alpha_0} \frac{1}{a^{\alpha_0}} \tilde{\mu}^{(1)}\left(-\frac{z}{a}\right) + (-1)^{\alpha_0+1} d^{|\alpha|} g^{(2)}(-z), \quad (13)$$

где $d^{|\alpha|}$ – производная порядка $|\alpha|$ по аргументу, от которого зависит функция. Интегрируя уравнение (13), получим

$$g^{(1)}(z) = (-1)^{\alpha_0+1} g^{(2)}(-z) + (-1)^{\alpha_0} \frac{1}{a^{\alpha_0} (|\alpha|-1)!} \int_0^z \tilde{\mu}^{(1)}\left(-\frac{\tau}{a}\right) (z-\tau)^{|\alpha|-1} d\tau + \sum_{k=0}^{|\alpha|-1} C^{(k)} \frac{1}{k!} z^k \quad (14)$$

для $z \in D(g^{(1)}) \setminus [0, l]$, где $C^{(k)}$ – произвольные константы из \mathbb{R} .

Удовлетворяя функцию (11) второму из условий (10), получим уравнение

$$g^{(2)}(z) = \tilde{\mu}^{(2)}\left(\frac{l-z}{a}\right) - g^{(1)}(2l-z), \quad z \in D(g^{(1)}) \setminus [0, l]. \quad (15)$$

Находим решения уравнений (14) и (15), используя уже известные решения $g^{(j,0)}(z)$. Из (14) находим

$$g^{(1)}(z) = g^{(1,k)}(z) = (-1)^{\alpha_1+1} g^{(2,k-1)}(-z) + (-1)^{\alpha_0} \frac{1}{a^{\alpha_0} (|\alpha|-1)!} \int_0^z (z-\tau)^{|\alpha|-1} \tilde{\mu}^{(1)}\left(-\frac{\tau}{a}\right) d\tau + \sum_{i=0}^{|\alpha|-1} C^{(i,k)} \frac{1}{i!} z^i, \quad z \in [-kl, -(k-1)l], \quad k=1,2,\dots \quad (16)$$

Аналогично, из уравнения (15) имеем соотношения

$$g^{(2)}(z) = g^{(2,k)}(z) = \tilde{\mu}^{(2)}\left(\frac{l-z}{a}\right) - g^{(1,k-1)}(2l-z), \quad z \in [kl, (k+1)l], \quad k=1,2,\dots \quad (17)$$

В уравнениях (16) и (17) присутствуют функции от переменных со сдвигом. Поэтому, начиная с формул (12), в которых $g^{(j,0)}$ уже определены на отрезке $[0, l]$ через заданные функции, попеременно на отрезках длиной l из соотношений (16) и (17) находим значения $g^{(j)}(z)$ функций $g^{(j)}$ на всех областях их определения $D(g^{(j)})$, $j=1,2$.

Было отмечено ранее, что для $\alpha = (0,0)$ классическое решение задачи (1)–(3) найдено в [1; 2], для $\alpha = (0,1)$ – в [5]. Если $\alpha = (1,0)$, то результаты аналогичны как и в [7]. Поэтому теперь будет рассмотрена задача (5), (2), (10) или задача (1)–(3) для $|\alpha| = m = 2,3,\dots$

Возвращаемся к исследованию системы (16), (17). Решение (11) должно принадлежать $C^m(\bar{Q})$. Из этого требования следует, что функции φ, ψ и $\mu^{(j)}$ ($j=1,2$) должны быть достаточно гладкими и аналитические выражения $g^{(j,k)}(z)$, $j=1,2$, $k=0,1,\dots$, и их производные должны совпадать в общих точках соприкосновения, т. е. должны выполняться равенства

$$d^p g^{(1,k)}(z)|_{z=-kl} = d^p g^{(1,k+1)}(z)|_{z=-kl}, \quad k=0,1,\dots, \quad p=0,1,\dots,m, \quad (18)$$

$$d^p g^{(2,k-1)}(z)|_{z=kl} = d^p g^{(2,k)}(z)|_{z=kl}, \quad k=1,2,\dots, \quad p=0,1,\dots,m, \quad (19)$$

где $d^p = d^p / dz^p$.

Л е м м а 2. Если функции $\varphi \in C^m([0, l])$, $\psi \in C^{m-1}([0, l])$, $\tilde{\mu}^{(j)} \in C^m([0, \infty])$, $j=1,2$, то $g^{(1,k)} \in C^m([-kl, -(k-1)l])$, $g^{(2,k)} \in C^m([kl, (k+1)l])$, $k=1,2,\dots$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Пусть $k=1$. Из формул (12) видно, что при выполнении условий леммы 2 $g^{(j,0)} \in C^m([0, l])$, $j=1,2$. Для других $k=2,3,\dots$ утверждения леммы следуют из формул (16) и (17).

Л е м м а 3. Равенства (18) выполняются для всех $k=0,1,2,\dots$, а равенства (19) для $k=1,2,\dots$ тогда и только тогда, когда (18) выполняются только для $k=0$, а (19) – для $k=1$. При этом произвольные постоянные $C^{(i,k)}$ в формулах (16) должны быть одни и те же для всех $k=1,2,\dots$, т. е. $C^{(i,k)} = C^{(i)}$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Если равенства (18) и (19) выполняются для всех указанных в лемме значений k , то они выполняются и, в частности, для $k=0$ и $k=1$ соответственно.

Обратно, пусть равенства (18) выполняются для $k = 0$, а (19) – для $k = 1$. Пусть $g^{(2,0)}(l) = g^{(2,1)}(l)$. Тогда из (16) имеем равенство

$$g^{(1,1)}(-l) - g^{(1,2)}(-l) = \sum_{i=0}^{|\alpha|-1} (C^{(i,1)} - C^{(i,2)}) \frac{1}{i!} (-l)^i. \quad (20)$$

Для производных имеем равенства

$$d^p g^{(1,1)}(-l) - d^p g^{(1,2)}(-l) = \sum_{i=p}^{|\alpha|-1} (C^{(i,1)} - C^{(i,2)}) \frac{p!}{i!} (-l)^{i-p}, \quad p=1, \dots, |\alpha|-1, \quad (21)$$

и

$$d^m g^{(1,1)}(-l) - d^m g^{(1,2)}(-l) = 0.$$

Равенства (20) и (21) равны нулю тогда и только тогда, когда $C^{(i,1)} = C^{(i,2)} = C^{(i)}$. Здесь рассуждения начинаем с $p = |\alpha| - 1$ и последовательно приходим к равенству (20).

Аналогично доказываем равенства (19) для $k = 2$.

Затем проводим доказательство утверждений леммы 3 в случае $k = 2$ и равенств непрерывности (18). Применяя метод математической индукции, доказывается утверждение леммы 3 для любых $k = 1, 2, 3, \dots$ в случае равенств (18) и любых $k = 2, 3, \dots$ и равенств (19).

Выпишем условия согласования заданных функций задачи (5), (2), (10), которые являются необходимыми и достаточными для выполнения равенств (18), если $k = 0$ и (19) – $k = 1$.

Итак,

$$d^p g^{(1,1)}(0) = (-1)^{\alpha_1+1+p} d^p g^{(2,0)}(0) + C^{(p)} = d^p g^{(1,0)}(0), \quad p = \overline{0, |\alpha|-1}, \quad (22)$$

$$d^m g^{(1,1)}(0) = (-1)^{\alpha_0+1} d^m g^{(2,0)}(0) + (-1)^{\alpha_0} \frac{1}{a^{\alpha_0}} \tilde{\mu}^{(1)}(0) = d^m g^{(1,0)}(0), \quad (23)$$

$$d^p g^{(2,1)}(l) = (-1)^p \frac{1}{a^p} d^p \tilde{\mu}^{(2)}(0) + (-1)^{p+1} d^p g^{(1,0)}(l) = d^p g^{(2,0)}(l), \quad p = \overline{0, m}. \quad (24)$$

В соотношения (22)–(24) подставляем значения функций (12) и их производных в точках $z = 0$ и $z = l$. Из равенств (22) получаем следующие значения констант:

$$C^{(0)} = \begin{cases} -2C, & \text{если } \alpha_1 - \text{нечётное число,} \\ \varphi(0) - 2C, & \text{если } \alpha_1 - \text{чётное число,} \end{cases} \quad (25)$$

$$C^{(p)} = \begin{cases} -\frac{1}{a} d^{p-1} \psi(0), & \text{если } \alpha_1 - \text{нечётное число, } p = \overline{1, |\alpha|-1}, \\ d^p \varphi(0), & \text{если } \alpha_1 - \text{чётное число, } p = \overline{1, |\alpha|-1}. \end{cases}$$

Из равенства (23) следует условие согласования

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} d^{m-1} \psi(0) - \frac{1}{a^{\alpha_0}} \tilde{\mu}^{(1)}(0) &= 0, \quad \alpha_0 - \text{нечётное число,} \\ -d^m \varphi(0) + \frac{1}{a^{\alpha_0}} \tilde{\mu}^{(1)}(0) &= 0, \quad \alpha_0 - \text{чётное число.} \end{aligned} \quad (26)$$

Аналогично доказываем, что равенства (24) эквивалентны условиям согласования

$$\begin{aligned} -\frac{1}{a^p} d^p \tilde{\mu}^{(2)}(0) - \frac{1}{a} d^{p-1} \psi(l) &= 0, \quad p - \text{нечётное число,} \\ -\frac{1}{a^p} d^p \tilde{\mu}^{(2)}(0) - d^{p-1} \varphi(l) &= 0, \quad p - \text{чётное число, } p = \overline{0, m}. \end{aligned} \quad (27)$$

Результаты проведенных последних рассуждений можно сформулировать в виде следующей леммы.

Л е м м а 4. Пусть $m \geq 2$. Если функции $\varphi \in C^m([0, l])$, $\psi \in C^{m-1}([0, l])$, $\tilde{\mu}^{(1)} \in C^m([0, \infty))$, $\tilde{\mu}^{(2)} \in C^m([0, \infty))$ и выполняются однородные условия согласования (26) и (27), то функции $g^{(j)}$ ($j=1, 2$), определяемые формулами (12), (16) и (17) принадлежат классу $C^m(D(g^{(j)}))$, имеют вид

$$g^{(j)}(z) = \tilde{g}^{(j)}(z) + (-1)^j C, \quad j=1, 2,$$

где C – произвольная из \mathbb{R} постоянная, функции $\tilde{g}^{(j)}$ определяются единственным образом, константы $C^{(i,k)} = C^{(i)}$, $k=1, 2, 3, \dots$, $i = \overline{0, |\alpha| - 1}$, в (16) определяются формулами (25).

Доказательство следует из предыдущих рассуждений. Кроме того, отметим, что условия согласования (26) и (27) являются необходимыми и достаточными, чтобы функции $g^{(j)}$ принадлежали классу $C^m(D(g^{(j)}))$, функции $\tilde{g}^{(j)}$ определялись единственным образом.

Т е о р е м а 1. Пусть $m \geq 2$. Если функции $\varphi \in C^m([0, l])$, $\psi \in C^{m-1}([0, l])$, $\tilde{\mu}^{(1)} \in C^1([0, \infty))$, $\tilde{\mu}^{(2)} \in C^m([0, \infty))$, то функция вида (11) является единственным классическим решением из класса $C^m(\bar{Q})$ задачи (5), (2), (10) тогда и только тогда, когда выполняются однородные условия согласования (26), (27), константы $C^{(i)} = C^{(i,k)}$, $k=1, 2, 3, \dots$, $i = \overline{0, |\alpha| - 1}$, вычисляются по формулам (25).

Доказательство теоремы 1 следует из лемм 2–4.

4. Задача (1)–(3). Так как, согласно теореме 1, существует единственное классическое решение задачи (5), (2), (10), то существует и классическое решение задачи (1)–(3). Чтобы сформулировать в теоремах и обозначениях задачи (1)–(3) от функций $\tilde{\mu}^{(j)}$ перейдем к функциям $\mu^{(j)}$ и f согласно формулам (10).

Если в условиях согласования (27) $\tilde{\mu}^{(2)}(0)$ представить в виде $\mu^{(2)}(x_0) - \nu(x_0, l)$ и вычислить от ν производные согласно представлению (15), то эти условия согласования запишутся в виде

$$\begin{aligned} -\frac{1}{a^p} d^p \mu^{(2)}(0) + \frac{p-1}{2} \partial_{x_0}^{p-2} f(0, l) - \frac{1}{a} d^{p-1} \psi(l) &= 0, \quad p - \text{нечётное число,} \\ \frac{1}{a^p} d^p \mu^{(2)}(0) - \frac{p}{2} \partial_{x_0}^{p-2} f(0, l) - d^p \varphi(l) &= 0, \quad p - \text{чётное число.} \end{aligned} \quad (28)$$

Аналогично формулы условий согласования (26) будут

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} d^{m-1} \psi(0) - \frac{1}{a^{\alpha_0}} \mu^{(1)}(0) + \frac{\alpha_0 - 1}{a} \partial_{x_0}^{\alpha_0 - 2} \partial_{x_1}^{\alpha_1} f(0, 0) &= 0, \quad \alpha_0 - \text{нечётное число,} \\ -d^m \varphi(0) + \frac{1}{a^{\alpha_0}} \mu^{(1)}(0) - \frac{\alpha_0}{2} \partial_{x_0}^{\alpha_0 - 2} \partial_{x_1}^{\alpha_1} f(0, 0) &= 0, \quad \alpha_0 - \text{чётное число.} \end{aligned} \quad (29)$$

Теорема 2. Пусть $t \geq 2$. Если функции $\varphi \in C^m([0, l])$, $\psi \in C^{m-1}([0, l])$, $\tilde{\mu}^{(1)} \in C^1([0, \infty))$, $\tilde{\mu}^{(2)} \in C^m([0, \infty))$, $f \in C^{m-2, m-1}(\bar{Q})$, то существует единственное из класса $C^m(\bar{Q})$ классическое решение и вида (4), (11) тогда и только тогда, когда выполняются однородные условия согласования (28), (29), константы $C^{(i)} = C^{(i, k)}$, $k = 1, 2, 3, \dots$, $i = \overline{0, |\alpha| - 1}$, вычисляются по формулам (16), где частное решение v определяется формулами (7)–(9), решение $u^{(0)}$ задачи (5), (2), (10) – формулами (11), (12), (16), (17).

Заключение. В данном сообщении получены формулы классического решения первой смешанной задачи волнового уравнения с производными высокого порядка в граничных условиях. Показано, что задача имеет единственное решение. По мнению авторов, решение задачи с граничными условиями, в которых порядок производной выше порядка уравнения, публикуется впервые.

Список использованной литературы

1. Корзюк, В. И. Классическое решение первой смешанной задачи для уравнения колебания струны / В. И. Корзюк, Е. С. Чеб, М. С. Ширма // Докл. НАН Беларуси. – 2009. – Т. 53, № 1. – С. 45–49.
2. Корзюк, В. И. Решение первой смешанной задачи для волнового уравнения методом характеристик / В. И. Корзюк, Е. С. Чеб, М. С. Ширма // Тр. Ин-та математики НАН Беларуси. – 2009. – Т. 17, № 2. – С. 23–34.
3. Ляжетич, Н. Л. О классической разрешимости смешанной задачи для одномерного гиперболического уравнения второго порядка / Н. Л. Ляжетич // Дифференц. уравнения. – 2006. – Т. 42, № 8. – С. 1072–1077.
4. Корзюк, В. И. Классическое решение первой смешанной задачи одномерного волнового уравнения с условиями типа Коши / В. И. Корзюк, И. С. Козловская, С. Н. Наумовец // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2015. – № 1. – С. 17–20.
5. Корзюк, В. И. Классические решения в теории дифференциальных уравнений с частными производными / В. И. Корзюк, И. С. Козловская, С. Н. Наумовец // Studia i materiały EUiE w Warszawie. – 2015. – N 1(9). – S. 55–78.
6. Корзюк, В. И. Решение задачи Коши гиперболического уравнения для однородного дифференциального оператора в случае двух независимых переменных / В. И. Корзюк, И. С. Козловская // Докл. НАН Беларуси. – 2011. – Т. 55, № 5. – С. 9–13.
7. Корзюк, В. И. Решение задачи Коши для гиперболического уравнения с постоянными коэффициентами в случае двух независимых переменных / В. И. Корзюк, И. С. Козловская // Дифференц. уравнения. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 700–709.
8. Моисеев, Е. И. Классическое решение задачи с интегральным условием для одномерного волнового уравнения / Е. И. Моисеев, В. И. Корзюк, И. С. Козловская // Дифференц. уравнения. – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1373–1385.

Поступило в редакцию 26.10.2015

УДК 517.977

*Р. ГАБАСОВ¹, Н. М. ДМИТРУК¹, член-корреспондент Ф. М. КИРИЛЛОВА²***ДЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОЕ УПРАВЛЕНИЕ В ЛИНЕЙНО-КВАДРАТИЧНОЙ ЗАДАЧЕ ПРИ НАЛИЧИИ ЗАПАЗДЫВАНИЯ В ИНФОРМАЦИОННОМ КАНАЛЕ***¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
dmitruk@bsu.by**²Институт математики НАН Беларуси, Минск, Беларусь
kirillova.f@yandex.by*

Исследуется задача минимизации квадратичного функционала на траекториях группы линейных взаимосвязанных систем. Рассматривается случай, когда каждая система имеет свой локальный регулятор, и в несовершенном канале связи между ними присутствует запаздывание. Построена децентрализованная обратная связь, линейная по текущему состоянию и запаздывающей информации. Получены оценки субоптимальности децентрализованных управлений в рассматриваемой задаче.

Ключевые слова: линейно-квадратичная задача оптимального управления, обратная связь, децентрализованное управление.

*R. GABASOV¹, N. M. DMITRUK¹, F. M. KIRILLOVA²***DISTRIBUTED CONTROL FOR A LINEAR-QUADRATIC PROBLEM SUBJECT TO A DELAY IN THE COMMUNICATION NETWORK***¹Belarussian State University, Minsk, Belarus
dmitruk@bsu.by**²Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
kirillova.f@yandex.by*

This article deals with a linear-quadratic optimal control problem for a group of dynamically coupled systems. It is assumed that each system has its own local controller, and a delay is present in the communication network. A distributed feedback control, which is linear in current and delayed states, is constructed and a sub-optimality estimate for the distributed control is obtained.

Keywords: linear-quadratic optimal control problem, feedback, distributed control.

Введение. Управление большими группами взаимодействующих динамических систем – одно из актуальных направлений исследований современной теории управления. Такие объекты характеризуются, как правило, неполнотой информации о поведении агентов группы и отсутствием единого управляющего органа. Последнее обстоятельство требует применения децентрализованного (группового, распределенного) подхода [1–4], при котором функции управления распределяются между локальными управляющими органами (регуляторами) составляющих группу систем, самостоятельно определяющими действия своей системы с учетом доступной информации о поведении остальных агентов и общей групповой цели. Эффективность такого решения определяется возможностью адекватно учесть особенности механических и информационных взаимосвязей в группе, а также существенным снижением размерности решаемых в процессе управления задач по сравнению с задачей централизованного управления.

Цель работы – разработать алгоритм децентрализованного управления, предложенный в [5; 6] для задачи терминального управления линейной взаимосвязанной динамической системой, на ли-

нейно-квадратичную задачу оптимального управления. Здесь, в отличие от [5; 6], удается получить решение в замкнутой форме, т. е. построить управление типа обратной связи, установить его линейную зависимость от текущих и прошлых состояний объектов, и получить оценки субоптимальности по отношению к централизованному решению.

1. На промежутке времени $T=[0, t_f]$ рассмотрим q взаимосвязанных систем управления, поведение которых описывается линейными дифференциальными уравнениями

$$\dot{x}_i = A_i x_i + \sum_{j \in I_i} A_{ij} x_j + b_i u_i, \quad x_i(0) = x_{i0}, \quad i \in I = \{1, \dots, q\}. \quad (1)$$

Здесь $x_i(t) \in R^{n_i}$ – состояние i -й системы в момент времени t ; $u_i(t) \in R$ – значение скалярного управляющего воздействия системы i ; $A_i = A_{ii}$, b_i , A_{ij} , $j \in I_i = I \setminus i$, – заданные матрицы и векторы соответствующих размерностей. Управляющее воздействие $u_i(t)$, $t \in T$, выбирается из класса $L_2(T)$, на его значения ограничения не накладываются.

Далее считается выполненным

Предположение. Не вырождены все матрицы вида $(B_i, AB_i, \dots, A^{n-1} B_i)$, где $A = (A_{ij}, i, j \in I)$, B_i – i -й столбец блочно-диагональной матрицы B , составленной из столбцов b_i , $i \in I$.

Целью управления для каждой системы из (1) является ее перевод за время t_f в начало координат: $x_i(t_f) = 0$; и минимизация квадратичного функционала $J_i(u_i) = \int_0^{t_f} u_i^2(t) dt$.

Далее рассматриваются два способа достижения поставленной цели: 1) оптимальное (централизованное) управление по принципу замкнутого контура и 2) оптимальное децентрализованное управление [5; 6].

2. При централизованном управлении управляющие воздействия вырабатываются для всех систем одним центральным регулятором. Тогда группа (1) трактуется как большая система

$$\dot{x} = Ax + Bu, \quad x(0) = x_0, \quad (2)$$

где $x = (x_1^T, \dots, x_q^T)^T$, $u = (u_1, \dots, u_q)^T$.

Далее используются следующие обозначения: $F(t)$, $t \in T$, – фундаментальная матрица решений однородного дифференциального уравнения, соответствующего (2): $\dot{F} = AF$, $F(0) = E$;

$$G(\tau) = \int_{\tau}^{t_f} (F(t_f - t)B)(F(t_f - t)B)^T dt,$$

$$K(t, \tau) = -(F(t_f - t)B)^T G^{-1}(\tau) F(t_f - \tau), \quad K(\tau) = K(\tau, \tau), \quad t \in T(\tau) = [\tau, t_f], \quad \tau < t_f,$$

где в силу предположения матрица $G(\tau)$ – неособая при любом $\tau < t_f$.

Для рассматриваемой линейно-квадратичной задачи

$$P(0, x_0): J^0(0, x_0) = \min \int_0^{t_f} \|u(t)\|^2 dt, \quad \dot{x} = Ax + Bu, \quad x(0) = x_0, \quad x(t_f) = 0,$$

хорошо известна [7] оптимальная программа

$$u^0(t | 0, x_0) = -(F(t_f - t)B)^T G^{-1}(0) F(t_f) x_0 = K(t, 0) x_0, \quad t \in T.$$

Соответственно, в задаче $P(\tau, x)$ для произвольной позиции (τ, x) решение имеет вид

$$u^0(t | \tau, x) = -(F(t_f - t)B)^T G^{-1}(\tau) F(t_f - \tau) x = K(t, \tau) x, \quad t \in T(\tau), \quad (3)$$

что позволяет записать позиционное решение в виде линейной по состоянию обратной связи

$$u^0(\tau, x) = -(F(t_f - \tau)B)^T G^{-1}(\tau) F(t_f - \tau) x = K(\tau) x, \quad 0 \leq \tau < t_f, \quad x \in R^n.$$

В реальном процессе управления на объекты подается управляющее воздействие $u^*(\tau) = u^0(\tau, x^*(\tau)) = K(\tau)x^*(\tau)$, $0 \leq \tau < t_f$, которое будем называть реализацией централизованной оптимальной обратной связи. Здесь $x^*(\tau) = (x_1^*(\tau)^T, \dots, x_q^*(\tau)^T)^T$ – реализовавшееся в момент τ в конкретном процессе управления состояние группы реальных объектов, которое может отличаться от состояния $x(\tau)$ модели (2) в силу действующих на объект возмущений, неточностей математического моделирования и других неучтенных в (2) неопределенностей.

Как следует из вышесказанного, для реализации централизованной оптимальной обратной связи необходимо в каждый момент $\tau \in T$ получать полные и точные измерения состояния $x^*(\tau)$, а также иметь единый для всех систем управляющий орган (центральный регулятор). При управлении большими группами объектов эти предположения зачастую не выполняются. Здесь необходимо учитывать не только динамические, но и информационные связи между агентами, накладывающие ограничения на доступность информации о состояниях и запланированных действиях остальных участников группы. Кроме того, как правило, в таких группах каждый агент имеет собственный управляющий орган (локальный регулятор), который вырабатывает управляющие воздействия только для своего объекта. В такой ситуации организация управления группой называется децентрализованным управлением с обменом информацией.

3. Ниже исследуется случай, когда в канале обмена информацией между объектами присутствует постоянное запаздывание равное $\theta > 0$. В результате в момент τ регулятору i становится известным текущее собственное состояние $x_i^*(\tau)$ и состояния остальных объектов $x_k^*(\tau - \theta)$, $k \in I_i$, в которых они находились в момент времени $\tau - \theta$.

В [5] предложен алгоритм децентрализованного управления группой линейных взаимосвязанных систем, целью управления которой является ее перевод на заданное терминальное множество и максимизация линейного терминального критерия качества. В применении к исследуемой в данном сообщении линейно-квадратичной задаче алгоритм [5] строит следующую реализацию децентрализованной обратной связи:

$$u_i^*(\tau) = u_i^d(\tau | \tau, x_i^*(\tau), x^*(\tau - \theta)), \quad i \in I, \quad 0 \leq \tau < t_f, \quad (4)$$

где $u_i^d(t | \tau, x_i^*(\tau), x^*(\tau - \theta))$, $t \in T(\tau)$, – решение локальной задачи оптимального управления:

$$\int_{\tau}^{t_f} u_i^2(t) dt \rightarrow \min_{u_i}, \quad (5)$$

$$\dot{x}_i = A_i x_i + \sum_{j \in I_i} A_{ij} x_j + b_i u_i, \quad \dot{x}_k = A_k x_k + \sum_{j \in I_k} A_{kj} x_j + b_k u_k^d(t | \tau - \theta), \quad k \in I_i,$$

$$x_i(\tau) = x_i^*(\tau), \quad x_k(\tau) = x_k^d(\tau | \tau - \theta), \quad k \in I_i, \quad x(t_f) = 0.$$

В (5) $u_k^d(t | \tau - \theta) = u_k^d(t | \tau - \theta, x_k^*(\tau - \theta), x^*(\tau - 2\theta))$, $t \in T(\tau - \theta)$, – оптимальная программа, построенная k -м регулятором в момент $\tau - \theta$; $x^d(\tau | \tau - \theta) = x(\tau | \tau - \theta, x^*(\tau - \theta), u^d(\cdot | \tau - \theta))$ – прогнозное состояние в текущий момент времени τ группы (1) с начальным состоянием $x(\tau - \theta) = x^*(\tau - \theta)$ и под действием управляющего воздействия $u^d(\cdot | \tau - \theta) = (u_k^d(\cdot | \tau - \theta), k \in I)$; $u_k^d(t | \tau - \theta) = u_k^d(t | 0)$, $x^d(\tau | \tau - \theta) = x^d(\tau | 0)$ при $\tau < \theta$.

Следуя [6], нетрудно показать, что задача (5) эквивалентна следующей задаче оптимального управления:

$$\int_{\tau}^{t_f} u_i^2(t) dt \rightarrow \min_{u_i}, \quad (6)$$

$$\dot{x}_i = A_i x_i + \sum_{j \in I_i} A_{ij} x_j + b_i u_i, \quad \dot{x}_k = A_k x_k + \sum_{j \in I_k} A_{kj} x_j, \quad k \in I_i,$$

$$x_i(\tau) = x_i^*(\tau), \quad x_k(\tau) = 0, \quad k \in I_i, \quad x(t_f) = g_i(\tau),$$

где

$$g_i(\tau) = F_i(t_f - \tau)x_i^d(\tau | \tau - \theta) + \int_{\tau}^{t_f} F_i(t_f - t)b_i u_i^d(t | \tau - \theta) dt, \quad F_i(t) = \begin{pmatrix} F_{i1}(t) \\ \dots \\ F_{qi}(t) \end{pmatrix},$$

$F_{ij}(t) \in R^{n_i \times n_j}$ – соответствующий блок матрицы $F(t)$.

Задача (6) – линейно-квадратичная задача оптимального управления. Ее решением, следуя [7], будет функция

$$u_i^d(t | \tau) = (F_i(t_f - t)b_i)^T G_i^{-1}(\tau)[g_i(\tau) - F_i(t_f - \tau)x_i^*(\tau)], \quad t \in T(\tau),$$

где $G_i(\tau) = \int_{\tau}^{t_f} (F_i(t_f - t)b_i)(F_i(t_f - t)b_i)^T dt$, $0 \leq \tau < t_f$, – неособая в силу предположения.

При численных экспериментах реализация децентрализованной обратной связи (4) на основе решений локальных задач (6) порождает переходный процесс, качество которого по сравнению с централизованным управлением можно считать удовлетворительным. Однако качественный анализ предложенной децентрализованной стратегии (например, построение для нее оценки субоптимальности), затруднен присутствием прошлых оптимальных программ $u_i^d(\cdot | \tau - \theta)$ во втором слагаемом $g_i(\tau)$. В [5; 6] локальные задачи оптимального управления решаются численными методами, и ни в какой момент времени, кроме начального, не известно централизованное решение. В рассматриваемой линейно-квадратичной задаче, напротив, для любой позиции известна оптимальная централизованная программа в виде (3), что целесообразно учесть при построении $g_i(\tau)$.

4. В задаче (6) заменим $g_i(\tau)$ на $g_i^0(\tau)$:

$$g_i^0(\tau) = F_i(t_f - \tau)x_i^d(\tau | \tau - \theta) + \int_{\tau}^{t_f} F_i(t_f - t)b_i u_i^0(t | \tau, x^d(\tau | \tau - \theta)) dt, \quad (7)$$

где $u_i^0(t | \tau, x^d(\tau | \tau - \theta))$, $t \in T(\tau)$, – i -ая компонента оптимальной программы (3) для позиции $(\tau, (\tau | \tau - \theta))$, которая известна регуляторам всех систем в момент τ . Отметим, что $\sum_{i \in I} g_i^0(\tau) = x(t_f | \tau, x^d(\tau | \tau - \theta), u^0(\cdot | \tau, x^d(\tau | \tau - \theta)))$ и, поскольку $u^0(t | \tau, x^d(\tau | \tau - \theta))$, $t \in T(\tau)$, переводит систему (2) из $x^d(\tau | \tau - \theta)$ в начало координат, то $\sum_{i \in I} g_i^0(\tau) = 0$.

Подставим

$$u_i^0(t | \tau, x^d(\tau | \tau - \theta)) = -(F_i(t_f - t)b_i)^T G^{-1}(\tau)F(t_f - \tau)x^d(\tau | \tau - \theta), \quad t \in T(\tau),$$

в (7), получим

$$g_i^0(\tau) = F_i(t_f - \tau)x_i^d(\tau | \tau - \theta) - \left[\int_{\tau}^{t_f} F_i(t_f - t)b_i(F_i(t_f - t)b_i)^T dt \right] G^{-1}(\tau)F(t_f - \tau)x^d(\tau | \tau - \theta) = \\ F_i(t_f - \tau)x_i^d(\tau | \tau - \theta) - G_i(\tau)G^{-1}(\tau)F(t_f - \tau)x^d(\tau | \tau - \theta).$$

Локальную задачу оптимального управления для i -го регулятора теперь сформулируем таким образом:

$$P_i(\tau, x_i^*(\tau), x^*(\tau - \theta)): \quad J_i^d(\tau) = \min_{u_i} \int_{\tau}^{t_f} u_i^2(t) dt, \quad (8)$$

$$\dot{x}_i = A_i x_i + \sum_{j \in I_i} A_{ij} x_j + b_i u_i, \quad \dot{x}_k = A_k x_k + \sum_{j \in I_k} A_{kj} x_j, \quad k \in I_i,$$

$$x_i(\tau) = x_i^*(\tau), \quad x_k(\tau) = 0, \quad k \in I_i, \quad x(t_f) = g_i^0(\tau).$$

Ее оптимальная программа находится по формуле

$$\begin{aligned} u_i^d(t|\tau) &= (F_i(t_f - t)b_i)^T G_i^{-1}(\tau)[g_i^0(\tau) - F_i(t_f - \tau)x_i^*(\tau)] = \\ &= -(F_i(t_f - t)b_i)^T G_i^{-1}(\tau)F_i(t_f - \tau)x^d(\tau|\tau - \theta) - \\ &= (F_i(t_f - t)b_i)^T G_i^{-1}(\tau)F_i(t_f - \tau)[x_i^*(\tau) - x_i^d(\tau|\tau - \theta)] = \\ u_i^0(t|\tau, x^d(\tau|\tau - \theta)) &- (F_i(t_f - t)b_i)^T G_i^{-1}(\tau)F_i(t_f - \tau)[x_i^*(\tau) - x_i^d(\tau|\tau - \theta)], \quad t \in T(\tau). \end{aligned}$$

Пусть $k_i^0(t, \tau)^T = -(F_i(t_f - t)b_i)^T G_i^{-1}(\tau)F_i(t_f - \tau)$, $t \in T(\tau)$, $0 \leq \tau < t_f$; $k_i(t, \tau)^T$ – i -ая строка матрицы $K(t, \tau)$, $i \in I$. Тогда

$$u_i^d(t|\tau) = k_i(t, \tau)^T x^d(\tau|\tau - \theta) + k_i^0(t, \tau)^T [x_i^*(\tau) - x_i^d(\tau|\tau - \theta)], \quad t \in T(\tau).$$

Из решений $u_i^d(\cdot|\tau)$, $i \in I$, составим агрегированную децентрализованную программу:

$$\begin{aligned} u^d(t|\tau) &= (u_i^d(t|\tau), i \in I) = K(t, \tau)x^d(\tau|\tau - \theta) + K^0(t, \tau)[x^*(\tau) - x^d(\tau|\tau - \theta)] = \\ &= K^0(t, \tau)x^*(\tau) + [K(t, \tau) - K^0(t, \tau)]x^d(\tau|\tau - \theta), \quad t \in T(\tau), \end{aligned} \quad (9)$$

где $K^0(t, \tau)$ – блочно-диагональная матрица, составленная из строк $k_i^0(t, \tau)^T$, $i \in I$.

Из (9) следует общий вид децентрализованной обратной связи, линейной по $\mathbf{z}_\tau = (x(\tau)^T, x(\tau - \theta)^T, \dots, x(\tau - l\theta)^T)^T$, $l = \lceil t_f / \theta \rceil$:

$$u^d(\tau, \mathbf{z}_\tau) = \mathbf{K}(\tau)\mathbf{z}_\tau, \quad \mathbf{z}_\tau \in R^{ml}, \quad 0 \leq \tau < t_f,$$

где $x(t) \equiv x_0$, $t < 0$; $\mathbf{K}(\tau) = (K^0(\tau), K^1(\tau), \dots, K^l(\tau))$;

$$K^s(\tau) = [K(\tau) - K^0(\tau)] \prod_{j=1}^{s-1} \Delta\Phi(\tau - (j-1)\theta, \tau - j\theta) \Phi^0(\tau - (s-1)\theta, \tau - s\theta), \quad s = \overline{1, l};$$

$\Delta\Phi(t, \tau) = \Phi(t, \tau) - \Phi^0(t, \tau)$, где $\Phi(t, \tau)$, $\Phi^0(t, \tau)$, $t, \tau \in T$, – решения уравнений $\partial\Phi(t, \tau)/\partial t = A\Phi(t, \tau) + BK(t, \tau)$, $\Phi(\tau, \tau) = E$, и $\partial\Phi^0(t, \tau)/\partial t = A\Phi^0(t, \tau) + BK^0(t, \tau)$, $\Phi^0(\tau, \tau) = E$, $t \geq \tau$, соответственно; $\Phi(t, \tau) = \Phi(t, 0)$, $\Phi^0(t, \tau) = \Phi^0(t, 0)$ при $\tau < 0$.

5. Покажем, что агрегированная децентрализованная программа (9) допустима и субоптимальна в централизованной задаче $P(\tau, x^*(\tau))$.

У т в е р ж д е н и е 1. Для любых τ и текущего состояния $x^*(\tau)$ функция $u^d(t|\tau)$, $t \in T(\tau)$, определенная по формуле (9), является программой задачи $P(\tau, x^*(\tau))$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Действительно, поскольку $u_i^d(t|\tau)$, $t \in T(\tau)$, – оптимальная программа задачи (8), она переводит группу (8) в терминальный момент t_f в точку $g_i^0(\tau)$, что с использованием формулы Коши дает

$$g_i^0(\tau) = F_i(t_f - \tau)x_i^*(\tau) + \int_\tau^{t_f} F_i(t_f - t)b_i u_i^d(t|\tau) dt.$$

Суммируя последние равенства по всем системам $i \in I$, получим

$$\sum_{i \in I} g_i^0(\tau) = \sum_{i \in I} \left[F_i(t_f - \tau) x_i^*(\tau) + \int_{\tau}^{t_f} F_i(t_f - t) b_i u_i^d(t | \tau) dt \right] = x^d(t_f | \tau, x^*(\tau), u^d(\cdot | \tau)).$$

Выше было установлено, что $\sum_{i \in I} g_i^0(\tau) = 0$, откуда следует $x^d(t_f | \tau, x^*(\tau), u^d(\cdot | \tau)) = 0$, т. е. $u^d(t | \tau)$, $t \in T(\tau)$, переводит систему (2) из точки $x^*(\tau)$ в начало координат. \square

Поскольку (9) – программа задачи $P(\tau, x^*(\tau))$, имеет смысл сравнение значения $J^d(\tau) = \sum_{i \in I} J_i^d(\tau)$ критерия качества на (9) с оптимальным значением $J^0(\tau) = J^0(\tau, x^*(\tau))$.

Далее будем считать, что поведение реального объекта в некотором конкретном процессе управления описывается дифференциальным уравнением с возмущением

$$\dot{x}^*(t) = Ax^*(t) + Bu^*(t) + dw^*(t), \quad x(0) = x_0,$$

где $w^*(t) \in R$, $t \in T$, – реализовавшееся возмущение. Будем считать, что значения возможных возмущений ограничены: $|w^*(t)| \leq w_{\max}$, $t \in T$.

У т в е р ж д е н и е 2. Справедлива следующая оценка субоптимальности агрегированной децентрализованной программы (9) в задаче $P(\tau, x^*(\tau))$:

$$J^d(\tau) - J^0(\tau) \leq \lambda_{\max}(SQ(\tau)) w_{\max}^2 \theta,$$

где $\lambda_{\max}(SQ(\tau))$ – максимальное собственное значение произведения матриц

$$S = \int_0^{\tau} F(t) d(F(t) d)^T dt, \quad Q(\tau) = \int_{\tau}^{t_f} (K(t, \tau) - K^0(t, \tau))^T (K(t, \tau) - K^0(t, \tau)) dt.$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Найдем значение критерия качества на агрегированной децентрализованной программе (9):

$$J^d(\tau) = \int_{\tau}^{t_f} \|u^d(t | \tau)\|^2 dt = \int_{\tau}^{t_f} \|u^d(t | \tau) - u^0(t | \tau, x^*(\tau))\|^2 dt + \int_{\tau}^{t_f} \|u^0(t | \tau, x^*(\tau))\|^2 dt + 2 \int_{\tau}^{t_f} (u^d(t | \tau) - u^0(t | \tau, x^*(\tau)))^T u^0(t | \tau, x^*(\tau)) dt. \quad (10)$$

Известно [7], что в линейно-квадратичной задаче $P(\tau, x^*(\tau))$ оптимальная программа $u^0(\cdot | \tau, x^*(\tau))$ ортогональна разности $u(\cdot) - u^0(\cdot | \tau, x^*(\tau))$, где $u(\cdot)$ – любая другая программа. Поэтому последнее слагаемое в (10) равно нулю, и искомая разность значений критерия качества на агрегированной децентрализованной программе и оптимальной программе находится по формуле

$$J^d(\tau) - J^0(\tau) = \int_{\tau}^{t_f} \|u^d(t | \tau) - u^0(t | \tau, x^*(\tau))\|^2 dt = \|x^*(\tau) - x^d(\tau | \tau - \theta)\|_{Q(\tau)}^2.$$

Для вектора $z = x^*(\tau) - x^d(\tau | \tau - \theta) = \int_{\tau-\theta}^{\tau} F(\tau - t) dw^*(t) dt$ имеет место включение $z \in Z = \{z \in R^n : \|z\|_{S^{-1}}^2 \leq w_{\max}^2 \theta\}$. Тогда

$$J^d(\tau) - J^0(\tau) \leq \max_{z \in Z} \|z\|_{Q(\tau)}^2 = \lambda_{\max}(SQ(\tau)) w_{\max}^2 \theta. \quad \square$$

При малых запаздываниях θ , с учетом вида матрицы $S(\tau)$, установим квадратичную зависимость оценки субоптимальности агрегированной программы в задаче $P(\tau, x^*(\tau))$ от величины запаздывания информации θ : $J^d(\tau) - J^0(\tau) \leq C(\tau) w_{\max}^2 \theta^2$.

З а к л ю ч е н и е. В сообщении построена децентрализованная обратная связь в задаче минимизации квадратичного функционала на траекториях группы линейных взаимосвязанных подсистем, в канале связи между которыми присутствует запаздывание.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф14МС-005).

Список использованной литературы

1. *Каляев, И. А.* Распределенные системы планирования действий коллективов роботов / И. А. Каляев, А. Р. Гайдук, С. Г. Капустян. – М.: «Янус-К», 2002.
2. Distributed model predictive control: A tutorial review and future research directions / P. D. Christofides [et al.] // *Computers & Chemical Eng.* – 2013. – Vol. 51. – P. 21–41.
3. *Куржанский, А. Б.* Задача управления групповым движением. Общие соотношения / А. Б. Куржанский // *Докл. РАН.* – 2009. – Т. 426, № 1. – С. 20–25.
4. *Куржанский, А. Б.* О задаче группового движения в условиях препятствий / А. Б. Куржанский // *Тр. Ин-та матем. и механики УрО РАН.* – 2014. – Т. 20, № 3. – С. 166–179.
5. *Габасов, Р.* Оптимальное децентрализованное управление группой динамических объектов / Р. Габасов, Н. М. Дмитрук, Ф. М. Кириллова // *Журн. вычисл. мат. и мат. физ.* – 2008. – Т. 48, № 4. – С. 593–609.
6. *Дмитрук, Н. М.* Оптимальное управление взаимосвязанными объектами / Н. М. Дмитрук // *Динамика систем и процессы управления* – Екатеринбург: Институт матем. и механики УрО РАН, 2015. – С. 147–154.
7. *Красовский, Н. Н.* Теория управления движением / Н. Н. Красовский. – М.: Наука, 1968. – 476 с.

Поступило в редакцию 04.11.2015

УДК 512.552

Академик В. И. ЯНЧЕВСКИЙ

О ЦИКЛИЧЕСКИХ ИНВАРИАНТНЫХ БАШНЯХ
В ИНВОЛЮТИВНЫХ АЛГЕБРАХ С ДЕЛЕНИЕМИнститут математики НАН Беларуси, Минск, Беларусь
yanch@im.bas-net.by

Целью сообщения является установление для широкого класса алгебр с делением с унитарными инволюциями достаточных условий для существования в них циклических инвариантных башен, что позволяет во многих случаях установить справедливость конгруэнц-теоремы для специальных гензелевых алгебр с делением.

Ключевые слова: алгебры с унитарными инволюциями, циклические алгебры с делением, вложения алгебр с инволюциями в циклические.

V. I. YANCHEVSKIĬ

CYCLIC INVARIANT TOWERS IN DIVISION ALGEBRAS WITH INVOLUTIONS

Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
yanch@im.bas-net.by

The aim of this article is to obtain sufficient conditions for existence of cyclic invariant towers for a wide class of division algebras with unitary involutions. This gives us the opportunity to prove the congruence theorem for special Henselian division algebras.

Keywords: algebras with unitary involutions, cyclic division algebras, embedding algebras with involutions to cyclic ones.

Введение. Пусть k – поле характеристики отличной от 2, K/k – квадратичное расширение полей с нетривиальным k -автоморфизмом σ . Пусть также A – конечномерная центральная K -алгебра с делением и унитарной инволюцией τ , ограничение которой на K совпадает с σ . Тогда башня подполей в A

$$k = L_0 \subset L_1 \subset L_2 \subset \dots \subset L_s$$

называется циклической инвариантной относительно τ , если выполнены следующие условия:

- (i) $L_i \neq L_{i+1}$, ($i = 0, \dots, s-1$);
- (ii) L_i/L_{i-1} – циклическое расширение полей;
- (iii) ограничение τ на L_s тождественно;
- (iv) композит L_s и K – максимальное подполе алгебры A .

Известно, что проблема существования циклической инвариантной башни положительно решается в случае глобального поля k (см. [1]). В общем случае эта проблема остаётся открытой. В этой работе мы рассматриваем случай алгебр A нечётного индекса, обладающих τ -инвариантным максимальным подполем, циклическим над центром K .

Основная часть. Для изложения основного результата приведём необходимые определения и обозначения.

Для расширения Галуа E/F ниже через $\text{Gal}(E/F)$ обозначается группа Галуа этого расширения. Если L – подполе простой алгебры D , то ниже через $C_D(L)$ обозначается централизатор этого поля в D . Для алгебры D с автоморфизмом (антиавтоморфизмом) τ через D_τ обозначается подмножество элементов из D неподвижных относительно действия τ .

Существование циклической инвариантной относительно τ башни в K -алгебре с делением A , обладающей максимальным τ -инвариантным подполем Z , являющимся циклическим расширением K , устанавливается следующим утверждением.

Т е о р е м а 1. *В вышеприведенных обозначениях пусть A – алгебра нечётного индекса n , а t – произведение простых делителей n . Если примитивный корень ε_m из 1 степени t принадлежит k и A обладает максимальным τ -инвариантным подполем Z , являющимся циклическим расширением K , то в алгебре A имеется циклическая τ -инвариантная башня.*

Доказательство этой теоремы основано на рассмотрении группы Галуа $\text{Gal}(Z/k)$ расширения Z/k . Ясно, что $\text{Gal}(Z/k)$ порождается ограничением τ на Z (которое мы будем обозначать той же буквой) и образующей φ группы Галуа $\text{Gal}(Z/K)$.

Л е м м а. *Пусть E/F – циклическое расширение Галуа степени $2n$, n – нечётное и τ – F -автоморфизм второго порядка поля E . Тогда поле неподвижных относительно τ элементов в E циклично над F .*

Доказательство очевидно.

П р е д л о ж е н и е. *Пусть $\text{Gal}(Z/K)$ – группа нечётного порядка n ($n = p_1^{\alpha_1} \dots p_u^{\alpha_u}$ – представление в виде произведения взаимно простых примарных степеней), а $\text{Gal}(Z/k)$ – обобщённая группа диэдра, т. е. $\tau\varphi = \varphi^{-1}$. Пусть $t = p_1 \dots p_u$ и $\varepsilon_m \in k$. Тогда A обладает циклической инвариантной относительно τ башней.*

Д о к а з а т е л ь с т в о. Обозначим через a примитивный элемент расширения Z_τ/k . Нетрудно видеть, что он также примитивен для расширения Z/K . Для элемента Γ , индуцирующего внутренним образом автоморфизм, ограничение которого на Z совпадает с φ , будем иметь

$$\Gamma a \Gamma^{-1} = a^\varphi.$$

Применяя к обеим частям последнего равенства τ , получим

$$\Gamma^{-\tau} a^\tau \Gamma^\tau = a^{\varphi^\tau}.$$

Поскольку, ввиду $\tau\varphi = \varphi^{-1}$, $\varphi\tau = \tau\varphi^{-1}$ и $a^\tau = a$, то будем иметь

$$\Gamma^{-\tau} a \Gamma^\tau = a^{\varphi^{-1}}.$$

Кроме того, заметим, что $a^{\varphi^{-1}} = \Gamma^{-1} a \Gamma$. Тогда окончательно получим

$$\Gamma^{-\tau} a \Gamma^\tau = \Gamma^{-1} a \Gamma.$$

Откуда немедленно следует, что элемент Γ^{-1} перестановочен со всеми элементами из поля Z . В силу максимальной Z заключаем, что $\Gamma^\tau = \Gamma z$ для подходящего $z \in Z$. Рассмотрим, наконец, элемент $Y = \Gamma + \Gamma^\tau$. Заметим, что $Y = \Gamma(z + 1)$, поэтому при условии $(z + 1) \neq 0$ автоморфизм i_Y при ограничении на Z индуцирует автоморфизм φ . В случае $z = -1$, можно заменить Γ на элемент $\sqrt{\alpha}\Gamma$, где $K = k(\sqrt{\alpha})$. Таким образом, можно считать Γ – неподвижным относительно τ элементом. Рассмотрим поле $k(\Gamma)$, состоящее, очевидно, из неподвижных относительно τ элементов. Заметим, что $\Gamma^n \in k$. В самом деле, автоморфизм i_{Γ^n} индуцирует на Z тождественное отображение, а также тождественно действует на Γ . Поскольку поле Z и элемент Γ порождают алгебру A , то $\Gamma^n \in K$, а ввиду $\Gamma^\tau = \Gamma$, $\Gamma^n \in k$. Положим $b = \Gamma^n$, рассмотрим следующую башню подполей расширения $k(\Gamma)/k$

$$k = E_0 \subset E_1 \subset \dots \subset E_u = k(\Gamma), \quad (1)$$

где $E_i = E_{i-1}(\sqrt[p_i^{\alpha_i}]{b})$, $i = 1, \dots, u$. На каждом из этажей E_i/E_{i-1} рассмотрим башню подполей этого расширения

$$E_{i-1} = F_0 \subset F_1 \subset \dots \subset F_{\alpha_i} = E_i, \quad (2)$$

где $F_j = F_0(\sqrt[p_j]{b})$, $j = 1, \dots, \alpha_i$, F_j/F_{j-1} является куммеровым расширением степени p_j . Поскольку $\varepsilon_m \in k$, то F_j/F_{j-1} – циклическое расширение степени p_j . Уплотняя теперь последовательность (1) с помощью последовательностей (2), завершаем доказательство предложения.

Доказательство теоремы 1. Рассмотрим представление группы $\text{Gal}(Z/K) = G_1 \times \dots \times G_t$ в виде прямого произведения её силовских p_i -подгрупп G_i , $i = 1, \dots, t$. При подходящей перенумерации можно считать, что G_1, \dots, G_s перестановочны с τ в $\text{Gal}(Z/k)$, а G_{s+1}, \dots, G_t таковыми не являются. Пусть теперь H – подгруппа $\text{Gal}(Z/k)$, порождённая группами G_{s+1}, \dots, G_t и τ . Нетрудно видеть, что H является обобщённой группой диэдра. Действительно, для всякой образующей φ_i группы G_i ($i = s+1, \dots, t$) ввиду примарности и нечётности её порядка группа является обобщённой группой диэдра, а тогда $\varphi_{s+1} \dots \varphi_t$, являясь образующей группы H , удовлетворяет соотношению $\tau \varphi_{s+1} \dots \varphi_t \tau = (\varphi_{s+1} \dots \varphi_t)^{-1}$, что и требовалось. Обозначим через Z_H подполе инвариантов группы H в Z . Рассмотрим централизатор $C_A(Z_H)$. Ввиду предложения, применённого к $C_A(Z_H)$, заключаем, что существует циклическая инвариантная относительно τ башня для этого централизатора, начинающаяся с поля $(Z_H)_\tau$. Заметим, что по построению группа $\text{Gal}(Z_H/k)$ – абелева, поэтому в силу леммы существует циклическая инвариантная относительно τ башня, начинающаяся с поля k и заканчивающаяся $(Z_H)_\tau$. Теперь уже ясно, что существует циклическая инвариантная относительно τ башня в алгебре A , проходящая через $(Z_H)_\tau$, что завершает доказательство теоремы 1.

Существование циклических инвариантных относительно τ башен позволяет во многих случаях установить справедливость унитарной конгруэнц-теоремы для гензелевых алгебр с делением и унитарными инволюциями. В этой работе мы остановимся на случае неразветвлённых алгебр.

Пусть k – гензелево поле, K/k – квадратичное сепарабельное расширение и D – центральная K -алгебра с делением нечётного индекса и унитарной K/k -инволюцией τ . Ниже через V_D и M_D соответственно обозначаются кольцо и идеал нормирования алгебры D , однозначно приходящего с нормирования поля k , а через \bar{D} , \bar{K} и \bar{k} алгебры вычетов D , K и k . Унитарная и специальная унитарная группы алгебры D определяются следующим образом:

$$U(D, \tau) = \{d \in D : d^*d = 1\}, \quad SU(D, \tau) = \{d \in U(D, \tau) : \text{Nrd}_D(d) = 1\},$$

где Nrd_D – отображение приведенной нормы алгебры D . Через $[U(D, \tau), U(D, \tau)]$ обозначается коммутант унитарной группы $U(D, \tau)$, а через $SUK_1^{\text{an}}(D, \tau)$ – факторгруппа $SU(D, \tau) / [U(D, \tau), U(D, \tau)]$, обычно называемая приведенной унитарной анизотропной группой Уайтхеда алгебры D относительно τ . В предыдущих обозначениях унитарная конгруэнц-теорема может быть сформулирована так.

К о н г р у э н ц - т е о р е м а. Пусть, как и выше, D – алгебра с делением нечётного индекса. Тогда $(1 + M_D) \cap SU(D, \tau) \subset [U(D, \tau), U(D, \tau)]$, где $(1 + M_D)$ – подгруппа элементов алгебры D вида $1 + m$, где $m \in M_D$.

Значение конгруэнц-теоремы состоит в том, что она позволяет вычислять приведенные унитарные анизотропные группы Уайтхеда гензелевых алгебр с унитарными инволюциями в терминах алгебр вычетов \bar{D} . В случае неразветвлённых алгебр это немедленно приводит к изоморфизму групп $SUK_1^{\text{an}}(D, \tau)$ и $SUK_1^{\text{an}}(\bar{D}, \bar{\tau})$. В заключение заметим, что в некотором смысле приведенные выше в теореме 1 условия существования циклической инвариантной относительно τ башни носят достаточно общий характер ввиду следующего утверждения (см. [2])

Т е о р е м а 2. Пусть A – центральная простая алгебра над полем K с унитарной инволюцией τ . Тогда существует регулярное расширение E/K , сохраняющее индексы центральных простых K -алгебр такое, что алгебра $A \otimes_K E$ – циклическая и обладает унитарной инволюцией, продолжающей τ .

З а м е ч а н и е. Таким образом, всякая алгебра A с унитарной инволюцией τ вкладывается (с сохранением индекса) в алгебру $A \otimes_K E$ с унитарной инволюцией, продолжающей τ . На самом деле в доказательстве теоремы 2 установлено существование в алгебре $A \otimes_K E$ инвариантного относительно инволюции максимального циклического подполя, что позволяет применять к этой алгебре теорему 1.

Заключение. Установлено, что в циклических алгебрах с делением и унитарными инволюциями существуют циклические инвариантные относительно этих инволюций башни при условии, что максимальное циклическое подполе также инвариантно. Это позволяет для широкого класса гензелевых алгебр с делением установить справедливость конгруэнц-теоремы.

Автор благодарен А. А. Рыжкову за полезные обсуждения результатов.

Список использованной литературы

1. *Tikhonov, S. V.* Symmetric elements, Hermitian forms, and cyclic involutions / S. V. Tikhonov V. I. Yanchevskii // Communications in Algebra. – 2015. – Vol. 43, N 11. – P. 4735–4744.
2. *Rehmann, U.* Prescribed behavior of central simple algebras after scalar extension / U. Rehmann, S. V. Tikhonov, V. I. Yanchevskii // J. of Algebra. – 2012. – Vol. 351. – P. 279–293.

Поступило в редакцию 07.12.2015

УДК 517.988.3

*Член-корреспондент В. В. ГОРОХОВИК¹, М. А. ТРОФИМОВИЧ²***МИНИМАКСНОЕ И МАКСИМИННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ОДНОРОДНЫХ ФУНКЦИЙ ЛИНЕЙНЫМИ ФУНКЦИЯМИ***¹Институт математики НАН Беларуси, Минск, Беларусь
gorokh@im.bas-net.by**²Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, Гомель, Беларусь
marvoitiva@tut.by*

Для функций различных (непрерывных, липшицевых, разностно-сублинейных, кусочно-линейных) подпространств пространства положительно однородных функций доказано существование и указаны характеристические свойства двухиндексного семейства линейных функций, задающего одновременно минимаксное и максиминное представления таких функций.

Ключевые слова: положительно однородные функции, минимаксное представление, условие Липшица, разностная сублинейность, кусочная линейность.

*V. V. GOROKHOVIK¹, M. A. TRAFIMOVICH²***MINIMAX AND MAXIMIN REPRESENTATIONS OF POSITIVELY HOMOGENEOUS FUNCTIONS THROUGH LINEAR FUNCTIONS***¹Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
gorokh@im.bas-net.by**²P. O. Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Belarus
marvoitiva@tut.by*

For functions, which belong to different (continuous, Lipschitz, difference-sublinear, piecewise-linear) subspaces of the space of positively homogeneous functions, we prove the existence and establish the characteristic properties of a two-index family of linear functions which provides simultaneously both minimax and maximin representations of such functions.

Keywords: positively homogeneous functions, minimax representation, Lipschitz condition, difference sublinearity, piecewise linearity.

Основным объектом исследования в данном сообщении являются положительно однородные функции, повышенный интерес к которым в последние десятилетия обусловлен развитием негладкого анализа. В теории дифференцирования негладких функций именно положительно однородные функции играют роль локальных аппроксимаций.

Функция $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ называется положительно однородной (первой степени), если $p(\lambda x) = \lambda p(x)$ для всех $x \in \mathbb{R}^n$ для всех действительных $\lambda > 0$.

Относительно стандартных алгебраических операций совокупность всех положительно однородных функций, определенных на \mathbb{R}^n , является вещественным векторным пространством, которое будет обозначаться ниже символом $\mathcal{P}(\mathbb{R}^n)$.

Любая положительно однородная функция $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ однозначно определяется своим сужением на единичную сферу $S := \{x \in \mathbb{R}^n \mid \|x\|_{\mathbb{R}^n} = 1\}$, при этом соответствие $p \leftrightarrow p|_S$ является алгебраическим и порядковым (относительно поточечного упорядочения) изоморфизмом между $\mathcal{P}(\mathbb{R}^n)$ и пространством \mathbb{R}^S всех вещественнозначных функций, определенных на S . Следовательно, в пространстве $\mathcal{P}(\mathbb{R}^n)$ можно выделить столь много различных подпространств, сколько известно различных подпространств функций, определенных на компактных (и не только)

множествах. В данном сообщении мы ограничиваемся рассмотрением только таких подпространств положительно однородных функций, которые наиболее часто находят приложения в негладком анализе. К таким подпространствам мы относим подпространство непрерывных положительно однородных функций $\mathcal{P}_C(\mathbb{R}^n)$, подпространство липшицевых положительно однородных функций $\mathcal{P}_L(\mathbb{R}^n)$, подпространство разностно-сублинейных функций $\mathcal{P}_{DC}(\mathbb{R}^n)$, подпространство кусочно-линейных функций $\mathcal{PL}(\mathbb{R}^n)$ и подпространство линейных функций $\mathcal{L}(\mathbb{R}^n)$. Эти подпространства связаны между собой следующей цепочкой включений

$$\mathcal{L}(\mathbb{R}^n) \subset \mathcal{PL}(\mathbb{R}^n) \subset \mathcal{P}_{DC}(\mathbb{R}^n) \subset \mathcal{P}_L(\mathbb{R}^n) \subset \mathcal{P}_C(\mathbb{R}^n) \subset \mathcal{P}(\mathbb{R}^n). \quad (1)$$

Каждое из выделенных векторных подпространств, за исключением подпространства линейных функций $\mathcal{L}(\mathbb{R}^n)$, содержит в себе поточечный минимум и поточечный максимум любого принадлежащего ему конечного семейства функций и, следовательно, является, кроме того, векторной решеткой. Отметим, что подпространство кусочно-линейных функций $\mathcal{PL}(\mathbb{R}^n)$ является наименьшей векторной решеткой, содержащей подпространство линейных функций $\mathcal{L}(\mathbb{R}^n)$.

Кроме векторных подпространств положительно однородных функций, представленных в цепочке (1), широкие приложения в негладком анализе имеют классы полунепрерывных снизу и полунепрерывных сверху положительно однородных функций ($\mathcal{P}_{lsc}(\mathbb{R}^n)$ и $\mathcal{P}_{usc}(\mathbb{R}^n)$ соответственно), а также классы сублинейных (выпуклых положительно однородных) и суперлинейных (вогнутых положительно однородных) функций ($\mathcal{P}_{conv}(\mathbb{R}^n)$ и $\mathcal{P}_{conc}(\mathbb{R}^n)$ соответственно). Эти классы не являются векторными подпространствами пространства $\mathcal{P}(\mathbb{R}^n)$, а образуют в нем выпуклые конусы.

Роль подпространства линейных функций $\mathcal{L}(\mathbb{R}^n)$ среди всех подпространств цепочки (1) особая. Эта особенность заключается в том, что из линейных функций как из элементарных «кирпичиков» путем последовательного применения операций поточечной нижней грани и поточечной верхней грани «строятся» функции всех других подпространств цепочки (1) до подпространства $\mathcal{P}_C(\mathbb{R}^n)$ непрерывных положительно однородных функций включительно и даже, более того, функции содержащих $\mathcal{P}_C(\mathbb{R}^n)$ классов полунепрерывных сверху и полунепрерывных снизу положительно однородных функций.

Из классической теории двойственности Минковского [1] известно, что любой сублинейной функции $\varphi : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ однозначно соответствует в пространстве \mathbb{R}^n выпуклое компактное множество $\partial\varphi = \{a \in \mathbb{R}^n \mid \langle a, x \rangle \leq \varphi(x) \forall x \in \mathbb{R}^n\}$, называемое *нижним субдифференциалом*, а чаще просто *субдифференциалом* функции φ , причем

$$\varphi(x) = \min_{a \in \partial^+\varphi} \langle a, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n.$$

Таким образом, любая сублинейная функция φ является поточечным максимумом семейства своих линейных минорант, образующих выпуклое компактное подмножество $\partial\varphi$.

Аналогично, любой суперлинейной функции $\psi : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ однозначно соответствует в пространстве \mathbb{R}^n выпуклое компактное множество $\partial^+\psi = \{a \in \mathbb{R}^n \mid \langle a, x \rangle \geq \psi(x) \forall x \in \mathbb{R}^n\}$, называемое *верхним субдифференциалом* или *супердифференциалом* функции ψ , причем

$$\psi(x) = \min_{a \in \partial^+\psi} \langle a, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n.$$

Следовательно, любая суперлинейная функция ψ является поточечным минимумом семейства своих линейных мажорант, образующих выпуклое компактное подмножество $\partial^+\psi$.

Рассмотрим теперь семейство сублинейных функций $\Phi \subset \mathcal{P}_{conv}(\mathbb{R}^n)$ и предположим, что

$$\inf_{\varphi \in \Phi} \varphi(x) > -\infty \text{ для всех } x \in \mathbb{R}^n.$$

Так как сублинейные функции непрерывны на всем пространстве \mathbb{R}^n , то в силу [2, с. 300] функция

$$p(x) = \inf_{\varphi \in \Phi} \varphi(x) \forall x \in \mathbb{R}^n$$

является положительно однородной и полунепрерывной снизу на \mathbb{R}^n . Подобным образом, если семейство суперлинейных функций $\Psi \subset \mathcal{P}_{\text{conc}}(\mathbb{R}^n)$ таково, что

$$\sup_{\psi \in \Psi} \psi(x) > +\infty \text{ для всех } x \in \mathbb{R}^n,$$

то функция

$$p(x) = \sup_{\psi \in \Psi} \psi(x) \forall x \in \mathbb{R}$$

является положительно однородной и полунепрерывной сверху на \mathbb{R}^n .

Демьяновым и Рубиновым [3; 4] доказаны и обратные утверждения: любая полунепрерывная сверху (снизу) положительно однородная функция является поточечной нижней (верхней) гранью некоторого семейства сублинейных (суперлинейных) функций. Удерзо [5] распространил этот результат на бесконечномерные равномерно выпуклые банаховы пространства.

Т е о р е м а 1 [4; 5]. Пусть $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ – положительно однородная функция. Тогда

(i) $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ является полунепрерывной сверху на всем пространстве \mathbb{R}^n тогда и только тогда, когда существует семейство сублинейных функций Φ такое, что

$$p(x) = \inf_{\varphi \in \Phi} \max_{a \in \partial \varphi} \langle a, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n; \quad (2)$$

(ii) $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ является полунепрерывной снизу на всем пространстве \mathbb{R}^n тогда и только тогда, когда существует семейство суперлинейных функций Ψ такое, что

$$p(x) = \sup_{\psi \in \Psi} \min_{a \in \partial^+ \psi} \langle a, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n; \quad (3)$$

(iii) $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ является непрерывной на всем пространстве \mathbb{R}^n тогда и только тогда, когда существуют семейство сублинейных функций Φ и семейство суперлинейных функций Ψ , для которых выполняются, соответственно, равенства (2) и (3).

Из представлений (2) и (3) следует, что полунепрерывные снизу и сверху положительно однородные функции могут быть «построены» из семейств линейных функций, при помощи последовательного применения операций поточечной нижней грани и поточечной верхней грани. Для непрерывных положительно однородных функций справедливы оба представления (2) и (3). Отметим, что для одной и той же непрерывной положительно однородной функции p в представлениях (2) и (3) используются, вообще говоря, различные семейства линейных функций.

Основным результатом настоящей работы является доказательство того, что каждой непрерывной положительно однородной функции можно сопоставить такое двухиндексное семейство линейных функций, которое одновременно задает как «минимаксное», так и «максиминное» представление. Кроме того, для различных классов (непрерывных, липшицевых, разностно-сублинейных, кусочно-линейных) положительно однородных функций мы описываем характеристические свойства данного семейства.

Т е о р е м а 2. Для того чтобы функция $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ была положительно однородной и непрерывной на всем пространстве \mathbb{R}^n , необходимо и достаточно, чтобы для нее существовало такое двухиндексное семейство $\{a_{ts} \in \mathbb{R}^n \mid t \in T, s \in S\}$ векторов из \mathbb{R}^n , для которого выполняются равенства

$$p(x) = \sup_{s \in S} \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle = \inf_{t \in T} \sup_{s \in S} \langle a_{ts}, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n \quad (4)$$

и которое, кроме того, удовлетворяет для каждого $x \in \mathbb{R}^n$ условиям

$$-\infty < \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle \forall u \in S \text{ и } \sup_{s \in S} \langle a_{ts}, x \rangle < +\infty \forall t \in T. \quad (5)$$

Доказательство. Необходимость. Пусть $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ – произвольная непрерывная положительно однородная функция и пусть $\Phi = \{\varphi_t \mid t \in T\}$ и $\Psi = \{\psi_s \mid s \in S\}$ – семейства сублинейных и суперлинейных функций, удовлетворяющие соответственно равенствам (2) и (3). Существование таких семейств гарантируется утверждением (iii) теоремы 1. Из равенств (2) и (3) для любых $t \in T$ и $s \in S$ имеем

$$\psi_s(x) \leq p(x) \leq \varphi_t(x) \forall x \in \mathbb{R}^n.$$

Так как функция $\psi_s(\cdot)$ суперлинейна, а функция $\varphi_t(\cdot)$ сублинейна, то из теорем об отделимости выпуклых множеств гиперплоскостями [6; 7] следует, что существует линейная функция $x \rightarrow \langle a_{ts}, x \rangle$, где $a_{ts} \in \mathbb{R}^n$, такая, что

$$\psi_s(x) \leq \langle a_{ts}, x \rangle \leq \varphi_t(x) \forall x \in \mathbb{R}^n. \quad (6)$$

Переходя в неравенствах (6) к нижней грани по t , получаем

$$\psi_s(x) \leq \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle \leq \inf_{t \in T} \varphi_t(x) \forall x \in \mathbb{R}^n,$$

откуда следует справедливость первого условия из (5). В последнем неравенстве перейдем к верхней грани по s , в результате получим

$$p(x) = \sup_{s \in S} \psi_s(x) \leq \sup_{s \in S} \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle \leq \inf_{t \in T} \varphi_t(x) = p(x) \forall x \in \mathbb{R}^n.$$

Следовательно,

$$p(x) = \sup_{s \in S} \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n.$$

Если же в неравенствах (6) сначала перейти к верхней грани по s , а затем к нижней грани по t , то на первом шаге убедимся в справедливости второго условия из (5), а затем получим равенство

$$p(x) = \inf_{t \in T} \sup_{s \in S} \langle a_{ts}, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n.$$

Таким образом, условия (5) и оба равенства (4) доказаны.

Достаточность. Предположим, что для функции p выполнено первое из равенств (4), т. е. что $p(x) = \sup_{s \in S} \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n$. Очевидно, что функция p является положительно однородной и такова, что для любого $s \in S$ имеет место неравенство $\inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle \leq p(x) \forall x \in \mathbb{R}^n$. Учитывая, кроме того, неравенство (5), заключаем, что функции $\psi_s : x \rightarrow \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle$, $s \in S$, конечны для любого $x \in \mathbb{R}^n$. Кроме того, функции ψ_s , $s \in S$, суперлинейны и, следовательно, непрерывны на всем пространстве \mathbb{R}^n . Так как $p(x) = \sup_{s \in S} \psi_s(x)$, то функция p полунепрерывна снизу на \mathbb{R}^n как верхняя огибающая семейства непрерывных функций.

Если $p(x) = \inf_{t \in T} \sup_{s \in S} \langle a_{ts}, x \rangle \forall x \in \mathbb{R}^n$, т. е. если функция p удовлетворяет второму равенству из (4), то, рассуждая подобно предыдущему, убеждаемся в том, что функция p положительно однородна и полунепрерывна сверху на \mathbb{R}^n .

Таким образом, функция p , удовлетворяющая равенствам (4), является положительно однородной и непрерывной на всем пространстве \mathbb{R}^n .

Т е о р е м а 3. Для того чтобы функция $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ была положительно однородной и липшицевой на всем пространстве \mathbb{R}^n необходимо и достаточно, чтобы для нее существовало двухиндексное семейство $\{a_{ts} \in \mathbb{R}^n \mid t \in T, s \in S\}$ векторов из \mathbb{R}^n , для которого выполняются равенства (5) и которое, кроме того, удовлетворяет для всех $x \in \mathbb{R}^n$ условиям

$$-M\|x\| < \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle \quad \forall s \in S \quad \text{и} \quad \sup_{s \in S} \langle a_{ts}, x \rangle < M\|x\| \quad \forall t \in T, \quad (7)$$

где M – некоторое фиксированное число.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Н е о б х о д и м о с т ь. В силу теоремы 6 из [8] липшицевость положительно однородной функции p равносильна существованию для нее равномерно ограниченного семейства сублинейных функций Φ , удовлетворяющего равенству (2), и равномерно ограниченного семейства суперлинейных функций Ψ , удовлетворяющего равенству (3).

Выбрав произвольные равномерно ограниченные семейства Φ и Ψ для функции p и повторив рассуждения доказательства необходимой части предыдущей теоремы, придем к условиям (7) и равенствам (5).

Д о с т а т о ч н о с т ь. Из (7) и (5) следует, что семейство функций $\psi_s : x \rightarrow \inf_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle$, $s \in S$, является равномерно ограниченным и удовлетворяет условию (3). Следовательно, в силу упоминавшейся выше теоремы 6 из [8] функция p является липшицевой.

Напомним, что функция $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ называется разностно-сублинейной [3], если ее можно представить в виде разности двух сублинейных функций.

Т е о р е м а 4. Для того чтобы функция $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ была разностно-сублинейной, необходимо и достаточно, чтобы для нее существовало такое двухиндексное семейство $\{a_{ts} \in \mathbb{R}^n \mid t \in T, s \in S\}$ векторов из \mathbb{R}^n , для которого выполняются равенства

$$p(x) = \max_{s \in S} \min_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle = \min_{t \in T} \max_{s \in S} \langle a_{ts}, x \rangle \quad \forall x \in \mathbb{R}^n \quad (8)$$

и которое, кроме того, может быть представлено в виде

$$\{a_{ts} = s - t \in \mathbb{R}^n \mid s \in S, t \in T\}, \quad (9)$$

где S и T – выпуклые компактные подмножества из \mathbb{R}^n .

Д о к а з а т е л ь с т в о. Н е о б х о д и м о с т ь. Пусть $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ – произвольная разностно-сублинейная функция и пусть $p = \varphi - \psi$ – некоторое ее представление в виде разности сублинейных функций φ и ψ . Тогда $p(x) = \max_{s \in \partial\varphi} \langle s, x \rangle - \max_{t \in \partial\psi} \langle t, x \rangle \quad \forall x \in \mathbb{R}^n$ и, следовательно, семейство $\{a_{ts} = s - t \in \mathbb{R}^n \mid s \in S, t \in T\}$, где $S = \partial\varphi$, $T = \partial\psi$, удовлетворяет равенству (8) и имеет вид (9).

Д о с т а т о ч н о с т ь. Пусть для функции $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ выполняются равенства (8), где двухиндексное семейство $\{a_{ts} \in \mathbb{R}^n \mid t \in T, s \in S\}$ векторов из \mathbb{R}^n имеет вид (9). Нетрудно видеть, что в этом случае $p = \varphi - \psi$, где $\varphi(x) = \max_{s \in S} \langle s, x \rangle$, $x \in \mathbb{R}^n$, и $\psi(x) = \max_{t \in T} \langle t, x \rangle$, $x \in \mathbb{R}^n$, – опорные функции выпуклых компактов S и T соответственно.

Т е о р е м а 5. Для того чтобы функция $p : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ была кусочно-линейной на \mathbb{R}^n , необходимо и достаточно, чтобы существовало такое конечное двухиндексное семейство $\{a_{ts} \in \mathbb{R}^n \mid t \in T, s \in S\}$ векторов из \mathbb{R}^n , для которого выполняются равенства

$$p(x) = \max_{s \in S} \min_{t \in T} \langle a_{ts}, x \rangle = \min_{t \in T} \max_{s \in S} \langle a_{ts}, x \rangle \quad \forall x \in \mathbb{R}^n. \quad (10)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Прежде всего, заметим, что вследствие конечности множеств индексов T и S условия (5) и, более того, условия (7) выполняются тривиально.

Кроме того, в силу теоремы 12 из [8] положительно однородная функция p является кусочно-линейной в том и только том случае, когда для нее существуют конечные семейства сублинейных

функций Φ и суперлинейных функций Ψ , удовлетворяющие соответственно равенствам (2) и (3). Выбирая эти семейства и повторяя рассуждения доказательства необходимой части теоремы 2, получим представление функции p в виде (10).

Обратно, если функция p допускает представление (10), то из теоремы 3.2 из [9] следует, что она является кусочно-линейной.

Независимое доказательство утверждения теоремы 5 было дано ранее в [10].

Список использованной литературы

1. Кутателадзе, С. С. Двойственность Минковского и ее приложения / С. С. Кутателадзе, А. М. Рубинов. – Новосибирск: Наука, 1976. – 254 с.
2. Бурбаки, Н. Общая топология. Использование вещественных чисел в общей топологии. Функциональные пространства. Сводка результатов. Словарь / Н. Бурбаки. – М.: Наука, 1975. – 408 с.
3. Демьянов, В. Ф. Основы негладкого анализа и квазидифференциальное исчисление / В. Ф. Демьянов, А. М. Рубинов. – М.: Наука, 1990. – 479 с.
4. Демьянов, В. Ф. Элементы квазидифференциального исчисления / В. Ф. Демьянов [и др.]; под ред. В. Ф. Демьянова // Негладкие задачи теории оптимизации и управления. – Л.: Из-во Ленингр. ун-та, 1982. – С. 5–127.
5. Uderzo, A. Convex approximators, convexifiers and exhausters: applications to constrained extremum problems / A. Uderzo // Demyanov V. F. and Rubinov A. M. (Eds). Quasidifferentiability and Related Topics. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 297–327.
6. Пшеничный, Б. Н. Выпуклый анализ и экстремальные задачи / Б. Н. Пшеничный. – М.: Наука, 1980. – 320 с.
7. Рокафеллар, Р. Т. Выпуклый анализ / Р. Т. Рокафеллар. – М.: Мир, 1973. – 472 с.
8. Гороховик, В. В. Характеристические свойства прямых экзостеров различных классов положительно однородных функций / В. В. Гороховик, М. А. Старовойтова // Тр. Ин-та математики НАН Беларуси. – 2011. – Т. 19, № 2. – С. 12–25.
9. Gorokhovich, V. V. Piecewise affine functions and polyhedral sets / V. V. Gorokhovich, O. I. Zorko // Optimization. – 1994. – Vol. 31, N 2. – P. 209–221.
10. Гороховик, В. В. Об аналитическом представлении невыпуклых многогранных множеств и кусочно-аффинных функций / В. В. Гороховик, Д. С. Малашевич // Аналитические методы анализа и дифференциальных уравнений. Тр. Ин-та математики НАН Беларуси. – 2001. – Т. 9. – С. 45–48.

Поступило в редакцию 25.11.2015

УДК 517.983

*П. П. ЗАБРЕЙКО, А. В. МИХАЙЛОВ***О КОРРЕКТНОСТИ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ
НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ***(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)**Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
zabreiko@mail.ru; artostby@mail.ru*

В сообщении изучаются действующие в гильбертовом пространстве X некоторые классы несамосопряженных операторов, для которых справедливо утверждение теоремы М. А. Красносельского о сходимости последовательных приближений для уравнений с самосопряженными операторами в критическом случае. Для некоторых классов операторов в гильбертовом и банаховых пространствах изучаются также инвариантные подпространства, в которых утверждение теоремы М. А. Красносельского оказывается справедливым.

Ключевые слова: последовательные приближения, нормальные, квазинормальные, субнормальные и гипонормальные операторы в гильбертовом пространстве, корректные и *-корректные операторы в банаховых пространствах.

*P. P. ZABREIKO, A. V. MIKHAILOV***CORRECTNESS OF SOME CLASSES OF NON SELF-ADJOINT OPERATORS***Belarusian State University, Minsk, Belarus
zabreiko@mail.ru; artostby@mail.ru*

The article deals some classes of non self-adjoint operators acting in a Hilbert space X , for which the statement of the M.A. Krasnoselski theorem on the convergence of successive approximations for equations with self-adjoint operators in the critical case is true. For some classes of operators in Hilbert and Banach spaces, we also study invariant subspaces, in which the M.A. Krasnoselski theorem is to be valid.

Keywords: successive approximations, normal, quasinormal, subnormal and hyponormal operators on a Hilbert space, correct and *-correct operators in Banach spaces.

Настоящее сообщение является продолжением [1]. В нем рассмотрены задачи о возможности распространения результатов [1] на более широкие, чем класс нормальных операторов, классы операторов в гильбертовом пространстве X . Эти классы изучались с различных точек зрения многими авторами (см., напр., [2; 3]); наиболее подробно их теория изложена в [4–6].

1. Напомним основные определения. Пусть X – гильбертово пространство и A – действующий в X непрерывный линейный оператор. A^* – его сопряженный. Оператор A – называется корректным [7; 8], если последовательность операторов A^n ($n = 1, 2, \dots$) сильно сходится к некоторому линейному оператору P . Далее (см. [4]), оператор A называется нормальным, если $A^*A = AA^*$. Оператор A называется квазинормальным, если $AA^*A = A^*A^2$. Оператор A называется субнормальным, если он является сужением некоторого нормального оператора A , действующего в некотором гильбертовом пространстве X , $X \subseteq X$. Оператор A называется гипонормальным, если $A^*A \geq AA^*$ (неравенство понимается в смысле обычной упорядоченности самосопряженных операторов; иными словами $A^*A \geq AA^*$ означает, что $A^*A - AA^*$ является положительно определенным самосопряженным оператором).

Все перечисленные выше классы операторов тесно связаны со свойствами полярных разложений этих операторов ([4; 9; 10]). Напомним, что каждый непрерывный линейный оператор A в гильбертовом пространстве X представим в виде

$$A = UB, \quad (1)$$

где B – положительно определенный самосопряженный оператор, определяемый равенством $B = \sqrt{A^*A}$, а U – частично изометрический оператор, т. е. такой непрерывный линейный оператор, что $UU^*U = U$, или, что тоже самое, непрерывный линейный оператор U в X , для которого существует также ортогональное разложение $X = X_0 \oplus X^0$, что $Ux = 0$ ($x \in X_0$) и $\|Ux\| = \|x\|$ ($x \in X^0$). Полярное разложение в общем случае неоднозначно; равенство (1) определяет U однозначно только на замыкании области значений $R(B)$ оператора B . Более точно, при $h \in R(B)$ справедливо равенство

$$Uh = Ax \quad (h = Bx),$$

а при $h \in \overline{R(B)} \setminus R(B)$ – равенство

$$Uh = \lim_{n \rightarrow \infty} Ah_n \quad (h = \lim_{n \rightarrow \infty} h_n, h_n \in R(B)).$$

На $R(B)^\perp$ значения оператора U могут выбраны произвольно, однако так, чтобы этот оператор был частичной изометрией. Если значения U выбрать на $R(B)^\perp$ нулевыми, то ядро $\ker U$ оператора U будет максимальным.

Нам понадобится ряд утверждений о некоторых свойствах обобщенно нормальных операторов. Почти все они доказаны в [4] (см. также [2; 10]).

Л е м м а 1. *Следующие свойства непрерывного линейного оператора A эквивалентны:*

- (а) A – квазинормальный оператор;
- (б) В любом полярном разложении (1) оператора A операторы U и B перестановочны;
- (в) Существует полярное разложение оператора A , в котором U и B перестановочны и U является изометрией.

Л е м м а 2. *Справедливы следующие утверждения:*

- (а) Каждый квазинормальный оператор A является субнормальным;
 - (б) Каждый субнормальный оператор A является гипонормальным.
- Оба включения являются строгими.

2. Анализ свойства корректности квазинормальных операторов основывается на следующем утверждении.

Л е м м а 3. *Пусть A – гипонормальный оператор. Тогда справедливы включения $\text{Fix } A^* \subseteq \text{Fix } A$ и $\text{Fix } A \subseteq \text{Fix } A^*A$.*

Напомним, что гипонормальность оператора A означает справедливость неравенства $\|A^*x\| \leq \|Ax\|$ ($x \in X$). Поэтому первое из включений вытекает из цепочки соотношений

$$\begin{aligned} \|x - A^*x\|^2 &= (x - A^*x, x - A^*x) = (x, x) - (x, A^*x) - (A^*x, x) + (A^*x, A^*x) = \\ &= (x, x) - (Ax, x) - (x, Ax) + (AA^*x, x) \leq (x, x) - (x, Ax) - (Ax, x) + (A^*Ax, x) = \\ &= (x - Ax, x - Ax) = \|x - Ax\|^2. \end{aligned}$$

Далее, если $x = Ax$, то по доказанному и $x = A^*x$. Но тогда $x = A^*x = A^*(Ax) = A^*Ax$, т. е. верно и второе из включений.

Т е о р е м а 1. *Пусть A – квазинормальный оператор в гильбертовом пространстве X . Тогда для него следующие утверждения эквивалентны:*

- (а) A корректный;
- (б) A обладает полярным разложением $A = UB$, в котором B – изометрический и коммутирует с B ;

- (б) $\text{Fix } B \subseteq \text{Fix } A$;
 (в) $\text{Fix } A^* A \subseteq \text{Fix } A$.

Тем самым, для квазинормального оператора полностью сохраняются приведенные в [1] утверждения теоремы М. А. Красносельского.

Из свойств (а)–(г) в этой теореме наиболее простыми являются, по-видимому, эквивалентные друг другу свойства (в) и (г). Нетрудно видеть, что они, в случае самосопряженного оператора A превращаются в условие, что -1 не является собственным значением оператора A . В дальнейшем именно это свойство будет использоваться как предположение, гарантирующее корректность квазинормального оператора.

3. Пусть \mathbf{A} – некоторый нормальный оператор в гильбертовом пространстве \mathbf{X} . Как показано в [1] все пространство \mathbf{X} представимо в виде ортогональной суммы

$$\mathbf{X} = \text{Fix } \mathbf{A} \oplus \mathbf{X}_\omega \oplus \mathbf{X}_0$$

трех инвариантных для \mathbf{A} подпространств. Подпространство $\text{Fix } \mathbf{A}$ определяет множество этим $x \in \mathbf{X}$, для которого $x = \mathbf{A}x$. Подпространство \mathbf{X}_ω – ортогональное дополнение к $\text{Fix } \mathbf{A}$ в $\text{Fix } \mathbf{B}$ ($\mathbf{B} = \sqrt{\mathbf{A}^* \mathbf{A}}$). Наконец, подпространство \mathbf{X}_0 – подпространство элементов $x \in \mathbf{X}$, для которых последовательность $\mathbf{A}^n x \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Основной результат [1] состоит в том, что равенство $\mathbf{X}_\omega = 0$ является необходимым и достаточным условием корректности \mathbf{A} . Нам понадобится более точное утверждение.

Л е м м а 4. Пусть \mathbf{A} – нормальный оператор в гильбертовом пространстве \mathbf{X} и L – инвариантное для \mathbf{A} подпространство. Тогда последовательность A^n , где A – сужение на L оператора \mathbf{A} , сильно сходится,

- (а) если и только если $L \subseteq \text{Fix } \mathbf{A} \oplus \mathbf{X}_0$ или, что то же самое, L ортогонально \mathbf{X}_ω ;
 (б) если и только если из $\mathbf{B}x = x$; $x \in L$ вытекает, что $Ax = x$;
 (в) если и только если из $A^*Ax = x$; $x \in L$ вытекает, что $Ax = x$.

Пусть теперь $A: X \rightarrow X$ – субнормальный оператор в гильбертовом пространстве X . Тогда его произвольное продолжение \mathbf{A} на ортогональную сумму $\mathbf{X} = X \oplus H$ (H – некоторое гильбертово пространство), при котором пространство X останется инвариантным для продолжения $A: X \rightarrow X$, имеет вид

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A & S \\ 0 & T \end{pmatrix},$$

где S и T – линейные операторы, действующие соответственно из S в H и из H в H . Сопряженный к этому расширению имеет вид

$$\mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} A^* & 0 \\ S^* & T^* \end{pmatrix}.$$

Продолжение \mathbf{A} является нормальным оператором, если и только если $\mathbf{A}^* \mathbf{A} = \mathbf{A} \mathbf{A}^*$, или, иначе,

$$\begin{pmatrix} A^* & 0 \\ S^* & T^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & S \\ 0 & T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A^* A & A^* S \\ S^* A & S^* S + T^* T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} AA^* + SS^* & ST^* \\ TS^* & TT^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & S \\ 0 & T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A^* & 0 \\ S^* & T^* \end{pmatrix}.$$

Последние равенства можно переписать в виде системы

$$A^* A = AA^* + SS^*, \quad T^* T + S^* S = TT^*, \quad ST^* = A^* S, \quad S^* A = TS^* \quad (2)$$

(два последних равенства в (2) эквивалентны). Таким образом, верна

Л е м м а 5. Действующий в гильбертовом пространстве X оператор A является субнормальным в том и только том случае, когда существует гильбертово пространство H и операторы $S: X \rightarrow H$ и $T: H \rightarrow H$, для которых справедливы равенства

$$A^*A - AA^* = SS^*, \quad TT^* - T^*T = S^*S, \quad ST^* = A^*S. \quad (3)$$

Каждое из решений системы (3) определяет расширение \mathbf{A} оператора A . Необходимым условием разрешимости системы (2) является гипонормальность оператора A , т. е. что самосопряженный оператор $A^*A - AA^*$ является неотрицательно определенным. Очевидно, это условие не является достаточным. В работе [11] Т. Андо нашел одно из решений системы (3) и, следовательно, одно из нормальных расширений \mathbf{A} субнормального оператора A .

Нормальное расширение Андо \mathbf{A} субнормального оператора A представимо в виде якобиевой матрицы в пространстве $\mathbf{X} = X \oplus H$ ($H = \mathbf{X}^\infty$) вида

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A & S_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & A_1 & S_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & A_2 & S_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & A_3 & S_4 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_4 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

где операторы A_n, S_n ($n=1,2,\dots$) определяются равенствами

$$S_0 = T_0 = 0, \quad A_0 = A, \quad (4)$$

$$S_n = S_{n-1} + A_{n-1}^*A_{n-1} - A_{n-1}A_{n-1}^*, \quad A_n = S_n^{\frac{1}{2}}A_{n-1}S_n^{\frac{1}{2}} \quad (n=1,2,\dots). \quad (5)$$

Эти равенства действительно определяют операторы A_n, S_n ($n=1,2,\dots$), так как по индукции можно показать, что операторы S_n ($n=1,2,\dots$) являются положительно определенными операторами.

Нетрудно видеть, что

$$\mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} A^* & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ S_1^* & A_1^* & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & S_2^* & A_2^* & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & S_3^* & A_3^* & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & S_4^* & A_4^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

и

$$\mathbf{A}^*\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A^* & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ S_1^* & A_1^* & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & S_2^* & A_2^* & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & S_3^* & A_3^* & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & S_4^* & A_4^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & S_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & A_1 & S_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & A_2 & S_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & A_3 & S_4 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_4 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} A^*A & A^*S_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ S_1^*A & S_1^*S_1 + A_1^*A_1 & A_1^*S_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & S_2^*A_1 & S_2^*S_2 + A_2^*A_2 & A_2^*S_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & S_3^*A_2 & S_2^*S_2 + A_2^*A_2 & A_3^*S_4 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & S_4^*A_3 & S_2^*S_2 + A_2^*A_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} A & S_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & A_1 & S_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & A_2 & S_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & A_3 & S_4 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_4 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A^* & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ S_1^* & A_1^* & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & S_2^* & A_2^* & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & S_3^* & A_3^* & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & S_4^* & A_4^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} AA^* + S_1S_1^* & S_1A_1^* & 0 & 0 & 0 & \dots \\ A_1S_1^* & A_1A_1^* + S_2S_2^* & S_2A_2^* & 0 & 0 & \dots \\ 0 & A_2S_2^* & A_2A_2^* + S_3S_3^* & S_3A_3^* & 0 & \dots \\ 0 & 0 & A_3S_3^* & A_3A_3^* + S_4S_4^* & S_4A_4^* & \dots \\ 0 & 0 & 0 & A_4S_4^* & A_4A_4^* + S_5S_5^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Оператор \mathbf{A} нормален в том и только том случае, когда $\mathbf{A}^*\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{A}^*$ или, иначе, когда выполняются равенства

$$S_nS_n^* + A_n^*A_n = A_nA_n^* + S_{n+1}S_{n+1}^*, \quad A_n^*S_{n+1} = S_{n+1}A_{n+1}^* \quad (n=1,2,\dots).$$

Однако эти равенства непосредственно вытекают из определений (4), (5).

Из проведенных рассуждений вытекает еще одно утверждение Андо: *Если для оператора A , каждый S_n ($n=1,2,\dots$) положительно определенный, каждый A_n ограничен и $S_{n+1}A_n = A_{n+1}S_{n+1}$, ($n=0,1,2,\dots$), то A является субнормальным.*

Среди нормальных расширений с точностью до изоморфизма существует минимальное расширение. В общем случае расширение Андо не является минимальным. По крайней мере, для оператора взвешенного сдвига минимальное расширение было построено в работе [12].

Т е о р е м а 2. Пусть A – субнормальный оператор в гильбертовом пространстве X . Тогда для него следующие утверждения эквивалентны:

а) A корректный;

б) из $x \in \text{Fix } A^*A$ и $Ax \in \text{Fix } A^*A$ вытекает $x \in \text{Fix } A$.

Для доказательства достаточно установить равенство $\text{Fix } \mathbf{A}^*\mathbf{A} \cap X = \text{Fix } A^*A \cap A(\text{Fix } A^*A)$.

Левая часть этого равенства состоит из $(x, 0) \in X$, для которых

$$\mathbf{A}^*\mathbf{A} \begin{pmatrix} x \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ 0 \end{pmatrix},$$

или, более подробно,

$$\begin{pmatrix} A^*A & A^*S \\ S^*A & S^*S+T^*T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A^*Ax \\ S^*Ax \end{pmatrix},$$

или, иными словами, для которых $A^*Ax = x$ и $S^*Ax = 0$. Равенство $A^*Ax = x$ означает, что $x \in \text{Fix } A^*A$. Второе равенство $S^*Ax = 0$ влечет $SS^*Ax = 0$ и, далее, в силу первого равенства в (2), вытекает $(A^*A - AA^*)Ax = 0$ или $(A^*Ax = x) A^*A(Ax) = Ax$, т. е. $Ax \in \text{Fix } A^*A$.

Тем самым, и для субнормального оператора с незначительным изменением сохраняются приведенные в [1] утверждения теоремы М. А. Красносельского.

4. Аналог теорем 1, 2 для гипонормальных операторов, по-видимому, не имеет места.

Для произвольного оператора A в гильбертовом пространстве (тем более в банаховом пространстве) последовательность итераций (A^n) оператора, вообще говоря, не сходится ни в сильном, ни в слабом смысле. Конечно, можно рассматривать (см., напр., [13; 14]) линейное подпространство X_c элементов $x \in X$, на которых последовательность итераций $(A^n x)$ сходится. Это подпространство по определению инвариантно для оператора A . Однако в общем случае это линейное подпространство X_c замкнутым не является.

Однако в случае, если подпространство X_c для оператора A замкнуто, то можно от анализа исходного оператора A перейти к анализу сужения A_c этого оператора на подпространство X_c – это позволит исследовать поведение последовательных приближений $x_{n+1} = Ax_n + f$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) в частном случае, когда $x_0, f \in X_c$.

Это соображение приводит к задаче описания условий на оператор A , при выполнении которых подпространство X_c оказывается замкнутым, и о возможно более простом его описании. Ниже рассмотрены два случая, когда такое описание возможно.

Пусть A – оператор в гильбертовом пространстве X и $\rho(A) = 1$. В этом случае естественно рассмотреть инвариантное для A подпространство X_n , сужение A_n оператора A на которое является нормальным оператором. Очевидно, такое подпространство должно содержаться в $\ker(A^*A - AA^*)$. При этом $\ker(A^*A - AA^*)$ оказывается инвариантным для A подпространством, если для $x \in \ker(A^*A - AA^*)$ выполняется еще равенство $A^*A^2x = A^2A^*x$. В общем случае в качестве X_n можно взять подпространство $X_n = \bigcap_{n=1}^{\infty} \ker(A^*A^n - A^nA^*)$.

Для описания второго случая напомним несколько определений. Оператор называется нормалоидным, если $\|A^n\| = \|A\|^n$ при всех $n = 1, 2, \dots$. Оператор называется *-корректным, если нормы его итераций ограничены в совокупности. Классы нормалоидных и *-корректных операторов тесно связаны. Действительно, нормалоидный оператор A с $\|A\| = 1$ очевидным образом является *-корректным. Обратно, если оператор A *-корректный и $\rho(A) = 1$, то в пространстве X можно ввести эквивалентную норму, в которой все нормы итераций A^n ($n = 1, 2, 3, \dots$) равны 1. Эта норма определяется равенством

$$\|x\|_* = \sup_{s=0,1,2,\dots} \|A^s x\|.$$

Она эквивалентна старой, так как $\|x\| \leq \|x\|_* \leq M \|x\|$ ($x \in X$). Очевидно, $1 \leq \|A^n\|$ при всех $n = 1, 2, 3, \dots$. С другой стороны, при любом $x \in X$

$$\|A^n x\|_* = \sup_{s=0,1,2,\dots} \|A^{n+s} x\| = \sup_{s=n,n+1,n+2,\dots} \|A^s x\| \leq \sup_{s=0,1,2,\dots} \|A^s x\| = \|x\|_*,$$

откуда $\|A^n\| \leq 1$. Таким образом, $\|A^n\| = 1$ при всех $n = 1, 2, 3, \dots$.

Л е м м а 6. Пусть оператор A с $\rho(A) = 1$ является *-корректным: $\|A^n\| \leq M$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Тогда $X_c = \{x : \exists \lim_{n \rightarrow \infty} A^n x\}$ – замкнутое линейное подпространство, инвариантное для A . Более того, $X_c = \text{Fix } A \oplus X_0$, где $\text{Fix } A$ – множество неподвижных точек A , а $X_0 = \{x \in X : \lim_{n \rightarrow \infty} A^n x\}$.

Доказательство. Пусть последовательность $x_n \in X_c$ сходится к $x^* \in X$. Тогда, в силу $\|A^n\| \leq M$ ($n=1,2,3,\dots$),

$$\|(A^p - A^q)x^*\| \leq \|(A^p - A^q)x_n\| + \|(A^p - A^q)(x^* - x_n)\| \leq \|(A^p - A^q)x_n\| + 2M\|x_n - x^*\|$$

следует, что для любого $\varepsilon > 0$ при достаточно больших n выполняется неравенство

$$\|(A^p - A^q)x^*\| \leq \|(A^p - A^q)x_n\| + \frac{\varepsilon}{2}.$$

Пусть такое n фиксировано. Так как $x_n \in X_c$, то существует такое $N > 0$, что при $p, q > N$ будет выполняться и неравенство

$$\|(A^p - A^q)x^*\| \leq \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{2} = \varepsilon.$$

Так как ε произвольно, то последовательность $A^n x^*$ является фундаментальной, а значит и сходящейся. Тем самым, $x^* \in X_c$. Лемма доказана.

Геометрическая иллюстрация утверждений леммы 6 изображена на рис. 1.

Отметим, что в общем случае подпространство X_c не является дополняемым (примером может служить оператор левого сдвига S в пространстве $\ell_\infty = m$ ограниченных последовательностей – подпространство X_c в этом случае совпадает с пространством c сходящихся последовательностей, которое в m не дополняемо). Если в условиях леммы 6 оператор A с $\rho(A)=1$ нормальный, то ортогональное дополнение X_c^\perp является для оператора A инвариантным (рис. 2).

Непосредственно из леммы 6 следует

Т е о р е м а 3. Пусть оператор A с $\rho(A)=1$ действует в пространстве X и является *-корректным. Тогда его сужение на подпространство X_c является корректным оператором.

Из теоремы 3 (см. [1]) вытекает, что для *-корректного оператора A с $\rho(A)=1$ последовательные приближения $x_{n+1} = Ax_n + f$ ($n=0,1,2,\dots$) будут сходиться к решению x^* (если оно существует) уравнения $x = Ax + f$ при дополнительном предположении, что $x_0, f \in X_c$.

Лемма 6 является аналогом одного из основных утверждений в классической эргодической теории [15], в которой вместо итераций A^n ($n=0,1,2,\dots$) рассматривается последовательность их средних $\frac{I + A + \dots + A^{n-1}}{n}$ ($n=0,1,2,\dots$). В случае, когда нормы этих средних ограничены: $\left\| \frac{I + A + \dots + A^{n-1}}{n} \right\| \leq M$ ($n=0,1,2,\dots$), подпространство

$$X_{cc} = \left\{ x \in X : \exists \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{I + A + \dots + A^{n-1}}{n} x \right\}$$

является замкнутым. При этом $x \in X_{cc}$, если и только если множество

$$\left\{ \frac{x + Ax + \dots + A^{n-1}x}{n} : n=0,1,2,\dots \right\}$$

слабо компактно и, кроме того, $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A^n x}{n} = 0$.

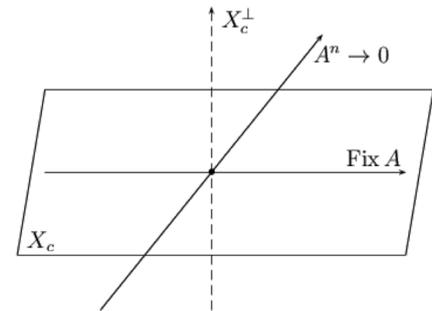


Рис. 1

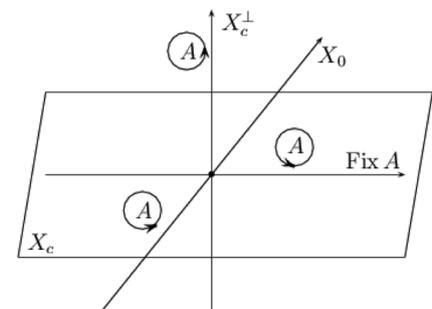


Рис. 2

В общем случае подпространства X_c и X_{cc} различны. В качестве примера можно рассмотреть в пространстве m оператор левостороннего сдвига S . Для этого оператора элемент $x = (1, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1, \dots) \in m$ принадлежит пространству X_{cc} , но не принадлежит пространству X_c . Иными словами, для этого случая справедливы соотношения $c = X_c \subset X_{cc} \subset m$.

Как в случае последовательности итераций данного оператора A , так и в случае последовательности средних этих итераций, важную роль играет частный случай, когда $X_c = X$ соответственно, $X_{cc} = X$. Определенные в этом случае в пространстве X ограниченные операторы

$$Px = \lim_{n \rightarrow \infty} A^n x, \quad Px = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{x + Ax + \dots + A^{n-1}x}{n}$$

(если первый оператор существует, то существует и второй, причем он совпадает с первым) являются коммутирующими с A проекторами на подпространство $\text{Fix } A$. Дополнительный проектор $Q = I - P$ является проектором на замыкание многообразия $(I - A)X$.

Теоремы о сходимости средних итераций эргодической теории можно рассматривать и как теоремы о чезаровской сходимости последовательных приближений. Аналогично можно рассматривать сходимость последовательных приближений и в других обобщенных смыслах (например, Пуассона–Абеля, Вороного, Бореля). Какие-либо значимые результаты в этом направлении авторам неизвестны.

Список использованной литературы

1. *Забрейко, П. П.* Об обобщении теоремы М. А. Красносельского на несамосопряженные операторы / П. П. Забрейко, А. В. Михайлов // Докл. НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 2. – С. 16–21.
2. *Brown, A.* On a class of operators / A. Brown // Proc. Amer. Math. Soc. – 1953. – Vol. 4. – P. 723–728.
3. *Stampfli, J. G.* Hyponormal operators / J. G. Stampfli // Pacific J. Math. – 1962. – P. 1453–1458.
4. *Халмош, П.* Гильбертово пространство в задачах / П. Халмош. – М.: Мир, 1970. – С. 352.
5. *Conway, J. B.* The theory of subnormal operators / J. B. Conway. – SURV036, AMS, 1991. – P. 454.
6. *Martin, M.* Lectures on hyponormal operators / M. Martin, M. Putinar. – Birkhauser, 1989. – P. 294.
7. Двадцатая проблема Гильберта. Обобщенные решения операторных уравнений / С. И. Ляшко [и др.]. – Москва; Санкт-Петербург; Киев: Диалектика, 2009. – С. 185.
8. Generalized Solutions of Operator Equations and Extreme Elements / D. A. Klyushin [et al.]. – Springer, 2012. – P. 202.
9. *Данфорд, Н.* Линейные операторы. Спектральная теория / Н. Данфорд, Д. Т. Шварц. – М.: Мир, 1966. – С. 1064.
10. *Рисс, Ф.* Лекции по функциональному анализу / Ф. Рисс, Б. Секефальви-Надь. – М.: Мир, 1979. – С. 587.
11. *Ando, T.* Matrices of normal extensions of subnormal operators / T. Ando // Act. Sci. Math. – 1962. – P. 91–96.
12. *Stampfli, J. G.* Which weighted shifts are subnormal / J. G. Stampfli // P.: Jurnal. – 1966. – P. 367–379.
13. *Koliha, J. J.* Power convergence and pseudoinverses of operators in Banach spaces / J. J. Koliha // P.: Jurnal. – 1974. – P. 1–24.
14. *Забрейко, П. П.* Об области сходимости метода последовательных приближений для линейных уравнений / П. П. Забрейко // Докл. АН БССР. – 1985. – № 3. – С. 201–204; *Zabrejko, P. P.* Error estimates for successive approximations and spectral properties of linear operators / P. P. Zabrejko // Numerical Functional Analysis and Applications. – 1990. – N 7–8. – P. 823–838.
15. *Данфорд, Н.* Линейные операторы. Общая теория / Н. Данфорд, Д. Т. Шварц. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. – С. 896.

Поступило в редакцию 06.01.2016

ФИЗИКА

УДК 535.3:539.216.2:53.085.343:535.542.1

*Академик Н. С. КАЗАК, А. В. АГАШКОВ, Н. А. ХИЛО, А. М. ВАРАНЕЦКИЙ***ОСОБЕННОСТИ ФОКУСИРОВКИ СВЕТА ПЛОСКОЙ ЛИНЗОЙ
НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК***Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
lod@ifanbel.bas-net.by; a.agashkov@ifanbel.bas-net.by; n.khilo@ifanbel.bas-net.by; varanetck@mail.ru*

Показано, что линзы на основе структуры металл–диэлектрик (МД) энергетически наиболее эффективны в ультрафиолетовом и фиолетовом диапазонах длин волн. Фазовые характеристики плоской линзы как в ультрафиолетовом, так и в видимом диапазонах для p -поляризованного света имеют вогнутую форму, что и является необходимым условием фокусировки. Впервые проведено прямое измерение угловой зависимости фазового сдвига световой волны, прошедшей через плоскую оптически тонкую двухслойную МД-структуру (Ag/SiO₂). Экспериментально установлено, что для падающей сферической волны с радиальной поляризацией (p -поляризация) реализуется режим фокусирования, а с азимутальной поляризацией (s -поляризация) реализуется режим каналирования.

Ключевые слова: гиперболический метаматериал, структура металл–диэлектрик, плоская линза, субволновое разрешение, дифференциальный поляризационный интерферометр.

*N. S. KAZAK, A. V. AGASHKOV, N. A. KHILO, A. M. VARANETSKI***PECULIARITIES OF LIGHT FOCUSING WITH A FLAT LENS BASED
ON THE METAL–DIELECTRIC STRUCTURE***B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
lod@ifanbel.bas-net.by; a.agashkov@ifanbel.bas-net.by; n.khilo@ifanbel.bas-net.by; varanetck@mail.ru*

It is shown that lenses based on the metal – dielectric (MD) structure are energetically more efficient in ultraviolet and violet ranges of wavelengths. Phase characteristics of flat lenses in ultraviolet as well as in visible ranges for the p -polarized light have a concave shape, which is the necessary condition of focusing. For the first time, direct measurement is made of the flat optically thin two-layered MD-structure (Ag/SiO₂). It has been found experimentally that for an incident spherical wave with radial polarization (p -polarization), the focusing regime is realized, and with azimuthal polarization (s -polarization) the channeling regime is realized.

Keywords: hyperbolic metamaterial, structure metal–dielectric, flat lens, sub-wavelength resolution, walk-off interferometer.

Введение. Исследованию эффекта фокусировки света многослойными структурами металл–диэлектрик (МД) в настоящее время уделяется достаточно большое внимание [1–7]. Это связано, в первую очередь, с возможностью реализовать такими структурами, называемыми плоскими линзами (ПЛ), субволновое разрешение. Это достигается вовлечением в процесс формирования изображения эванесцентного поля [2; 4]. Для реализации фокусировки излучения вне ближней зоны необходимо использовать бегущие волны. Возможность осуществления линзового эффекта в дальнем поле была рассмотрена впервые Веселаго [1] в рамках модели среды с отрицательным показателем преломления. Отметим, что ПЛ дальнего поля имеет ряд достоинств, оправдывающих целесообразность их изучения и разработку:

близкое к предельному значению пространственное разрешение без каких-либо усложнений конструкции линзы;

компактность линзы, ее совместимость со схемами интегральной оптики и оптоэлектроники;

трансляционная инвариантность схемы, позволяющая осуществлять параллельную фокусировку большого массива световых пучков без появления апертурных ограничений.

Таким образом, разработка устройств фокусировки в дальнем поле с помощью плоских линз сохраняет актуальность для применений, не требующих субволнового разрешения.

Цель работы – расчет спектральных, угловых и пространственных характеристик ПЛ, основанный на использовании метода передаточных функций, и экспериментальное подтверждение фокусирующих свойств ПЛ методом прямого измерения фазового сдвига пучка света при различных углах падения света на МД-структуру.

Расчет параметров плоской линзы. Расчет проводится для структуры типа Подложка/МД^m/SiO₂/Фоторезист, схематически представленной на рис. 1, толщина слоев отображена в увеличенном масштабе для улучшения восприятия. В качестве подложки использовано стекло К-8, $m = 1, 2$; МД-ячейка МД¹ = (Ag/TiO₂/Ag/TiO₂/Ag) толщиной $d = 33/28/30/28/33$ нм соответственно [5]. Толщина защитной пленки SiO₂ равна 30 нм. В итоге, толщина слоистой структуры d_{lens} при $m = 1$ равна 182 нм, а при $m = 2$ равна 334 нм. В принципе, возможно использование указанной МД-структуры и при $m > 2$ [5], что приводит к улучшению угловых и спектральных характеристик линзы. Однако серьезным недостатком является существенное возрастание потерь, поэтому в данной работе такие структуры не рассматриваются.

Расчет передаточной функции линзы проводится известным методом, основанным на использовании матриц переноса M_{ij} , где $i, j = 1, 2$ [8]. Передаточная функция, или функция пропускания, рассчитывается по формуле $t = M_{11}^{-1}$. Тогда падающий на линзу световой пучок с пространственным спектром $A_{\text{in}}(n_x)$ трансформируется на выходе в пучок со спектром $A_{\text{out}}(n_x)$, равным $A_{\text{out}}(n_x) = A_{\text{in}}(n_x)t(n_x)$, где $n_x = n_{\text{in}} \sin(\theta_{\text{in}}) = n_{\text{out}} \sin(\theta_{\text{out}})$, $\theta_{\text{in,out}}$ угол на входе (in) и выходе (out) линзы. Функция пропускания в общем случае комплексная и ее удобно представлять в виде $t(n_x) = |t(n_x)| \exp[i\varphi(n_x)]$. Функция пропускания линзы по интенсивности равна $T(n_x, \lambda) = |t(n_x, \lambda)|^2$, а фазовая функция, или фазовая характеристика линзы, по определению, есть фаза $\varphi(n_x)$. Отметим, что здесь и далее рассматриваются p -поляризованные поля. Использованный метод расчета МД-структур описан ранее в [6; 7] и является точным, т. е. не использует приближенные характеристики МД-структур, такие как эффективные проницаемости.

Если объект и его изображение линзой находятся на расстояниях z_1 и z_2 от линзы, то фазовые набеги поля на заданной пространственной частоте на этих расстояниях равны $k_0 z_{1,2} n_{z,\text{in,out}}(n_x)$, где k_0 – волновое число в вакууме; $n_{z,\text{in,out}}(n_x) = (\epsilon_{\text{in,out}} - n_x^2)^{1/2}$, $n_{\text{in,out}}$ и $\epsilon_{\text{in,out}}$ – показатели преломления и диэлектрические проницаемости однородной среды с входной и выходной сторон линзы. Для численных расчетов фокусировки необходимо задать модель светового источника. Наиболее широко используемой является модель щелевого источника с резкими краями. Пространст-

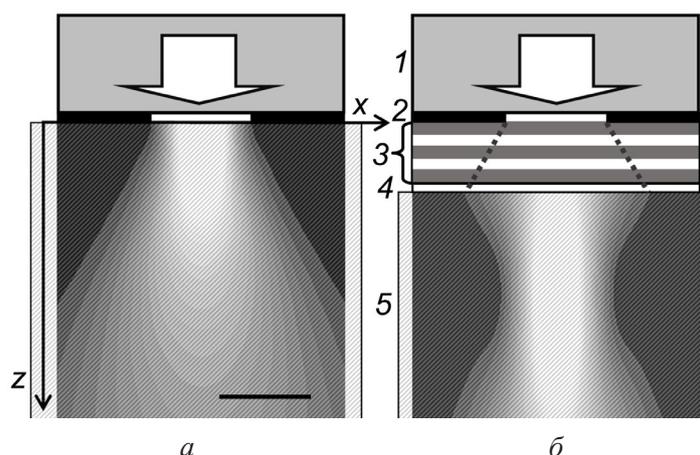


Рис. 1. Двумерное (x - z) распределение интенсивности за щелью в схеме с плоской линзой (а) и без нее (б): x, z – горизонтальная и вертикальная координаты соответственно; 1 – подложка; 2 – непрозрачная маска со щелью; 3 – слои металла (Ag) и диэлектрика (TiO₂); 4 – защитный слой SiO₂; 5 – фоторезист.

Масштаб шкалы – 500 нм; на вход падает плоский пучок с длиной волны $\lambda = 376$ нм

венный спектр поля, создаваемого прямоугольной щелью шириной L при падении плоской волны под углом θ_{in} , имеет вид

$$A_{in}(n_x) = L \operatorname{sinc}\left(\frac{\pi L n_x}{\lambda}\right).$$

Спектр поля за линзой на расстоянии z_2 от нее равен

$$A_{out}(n_x, z_2) = A_{in}(n_x) |t(n_x)| \exp[i\varphi(n_x) + ik_0 z_2 \sqrt{\epsilon_{out} - n_x^2}], \quad (1)$$

а пространственное распределение амплитуды находится обратным фурье-преобразованием (1). Линзовый эффект в дальнем поле представляет интерес, в частности, для оптической литографии. Поэтому в расчетах в качестве выходной среды используется фоторезист, для которого принято $\epsilon_{resist} = 2,889 + 0,085i$ [8]. На рис. 1 представлены результаты расчета двумерного (x - z) распределения интенсивности за щелью на длине волны $\lambda = 376$ нм в схеме с ПЛ (а) и без нее (б). В схеме с ПЛ формируется перетяжка, характерная для фокусировки коллимированного пучка обычной линзой, плоскость перетяжки будем считать фокальной плоскостью, в рассматриваемом случае $z_f = 517$ нм. Зависимость положения плоскости фокусировки z_2 от расстояния между щелью и линзой z_1 с высокой точностью описывается аналитическим выражением $z_2 = z_f - z_1 n_{out} / n_{in}$. Таким образом, расстояния z_2 и z_1 оказываются связанными соотношением

$$\frac{z_2}{n_{out}} + \frac{z_1}{n_{in}} = \frac{z_f}{n_{out}}. \quad (2)$$

Формула (2) и является базовым уравнением плоской линзы на основе МД-структуры. Связь положения плоскостей источника и изображения является здесь, как видим, простой алгебраической, что аналогично случаю сферических линз. Однако на данном этапе развития теории нельзя утверждать, что уравнение (2) будет столь же универсальным, как и уравнение для сферических линз. Этот вопрос будет изучен в дальнейшем.

Расчеты показывают, что чем ближе фазовая функция $\varphi(n_x)$ к зависимости типа $(n_x)^2$, тем идеальнее ПЛ. Вид фазовой характеристики МД-структуры позволяет на качественном уровне определять пригодность ее применения в качестве ПЛ. Одной из важнейших характеристик ПЛ является ее энергетическая эффективность. Наличие потерь световой энергии в металлических слоях ограничивает допустимую толщину МД-структуры. На рис. 2 представлены угловые зависимости фазовой функции $\varphi(n_x)$ и коэффициента пропускания $T(n_x)$ для длин волн $\lambda = 376$ и 438 нм. Для удобства сравнения графики фазовых функций приведены к значению $\varphi(0) = 0$. Как видно из графиков, переход от структуры с $m = 1$ к структуре с $m = 2$ приводит к улучшению фокусирующих свойств и почти двукратному уменьшению пропускания.

Схема интерферометра и принцип его работы. Имеется достаточно большое количество методов определения эффективных параметров метаматериала, они достаточно широко используются исследователями. Наиболее широко применяется метод, основанный на измерении спектров пропускания и отражения, так называемый (R , T) подход [9]. В соответствии с ним для исследуемого образца с известной толщиной при нормальном падении измеряются амплитуды отраженного R и прошедшего T света. Соотношения между R , T и показателем преломления n описываются обобщенными формулами Френеля, включающими когерентные условия между интерфейсами системы [10]. Другой подход основан только на измерении амплитуды спектров отражения $R(\omega)$ или пропускания $T(\omega)$ при нормальном падении в широком диапазоне частот ω , а затем применении преобразования Крамерса–Кронига (Kramers-Kronig analysis). Этот метод наиболее полезен при тестировании непрозрачного образца, когда можно измерить только $R(\omega)$ [11]. Основной идеей спектральной эллипсометрии является получение как амплитудной, так и фазовой информации о свойствах тонкого слоя оптического материала, основанного на измерении изменения состояния поляризации отраженного или прошедшего через образец света с различными длинами волн [12]. Для правильной интерпретации полученных результатов измере-

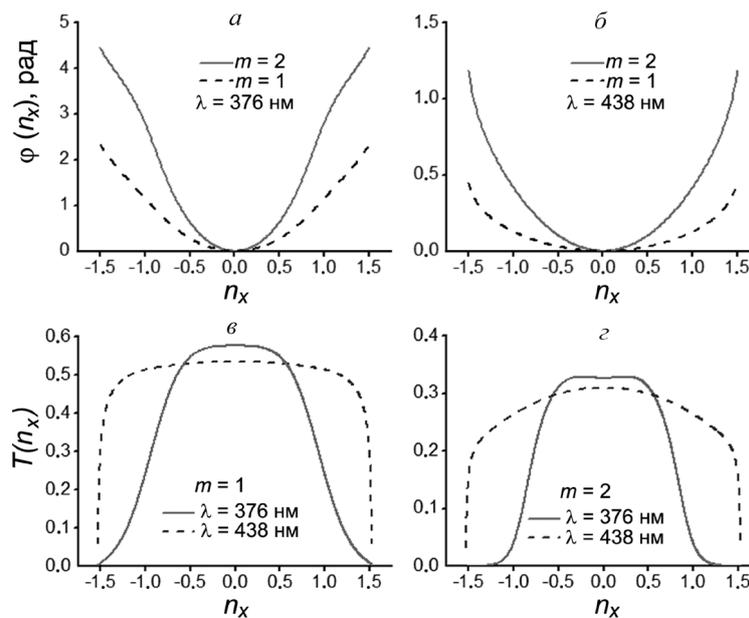


Рис. 2. Угловые зависимости МД-структуры с учетом влияния подложки: фазовая функция $\varphi(n_x)$ для длин волн $\lambda = 376$ нм (а) и 438 нм (б) при $m = 1, 2$; коэффициент пропускания $T(n_x)$ для длин волн $\lambda = 376$ и 438 нм при $m = 1$ (в) и $m = 2$ (з)

ний необходимо точно знать толщину исследуемого слоя, что не всегда возможно для наноструктурированного материала. Здесь следует отметить, что все вышеупомянутые методы не могут непосредственно измерять фазовый сдвиг после прохождения света через слой метаматериала. Для этого необходимо использовать специфические интерферометрические методы.

Если метаматериал обладает выраженной анизотропией, то фазовый сдвиг может быть получен из разности фаз ортогонально поляризованных пучков в поляризационном интерферометре, более информативный подход основан на прямом измерении фазового сдвига в дифференциальном поляризационном интерферометре (walk-off interferometer) [3; 13]. К сожалению, общепринятая конфигурация дифференциального поляризационного интерферометра обладает рядом существенных недостатков. Например, она не обеспечивает корректного измерения фазового сдвига при наличии сильного поглощения в исследуемом материале, с ней достаточно сложно провести исследования зависимости фазового сдвига $\delta\varphi$ от угла падения пучка на образец θ_{in} и т. д.

Данные трудности были успешно преодолены в разработанной нами модификации дифференциального поляризационного интерферометра. Структурная схема модифицированного интерферометра для варианта лазера с фиксированной частотой излучения представлена на рис. 3. С помощью поляризатора 2 начальной ориентацией оси пропускания под углом 45° к плоскости рисунка формируется пучок с двумя ортогонально поляризованными компонентами. Светоделитель 3 формирует две оптически связанные ветви I и II. В качестве светоделителя 3 в эксперименте использовалось клиновое зеркало, развернутое на угол $\sim 2^\circ$ к оси ветви I. Двойкопреломляющий элемент 4 из кальцита установлен на основании, которое позволяет тонко регулировать его поворот. На выходе элемента 4 формируются два параллельных ортогонально поляризованных пучка. Образец 5 состоит из плоской прозрачной подложки, на часть поверхности которой нанесена исследуемая пленка, и который установлен на основании, осуществляющем регулируемые сдвиг и наклон образца. Плоское зеркало 9 отражает падающие на него пучки в обратном направлении и обеспечивает двукратное прохождение излучения через образец 5, после чего они приобретают дополнительный фазовый сдвиг $2\Delta\varphi$. На выходе двойкопреломляющего элемента 4 они вновь объединяются в единый пучок с ортогонально поляризованными компонентами. Часть его отражается светоделителем 3 в ветвь II, последовательно проходит через электрически управляемый ЖК-компенсатор 10, подключенный к регулируемому источ-

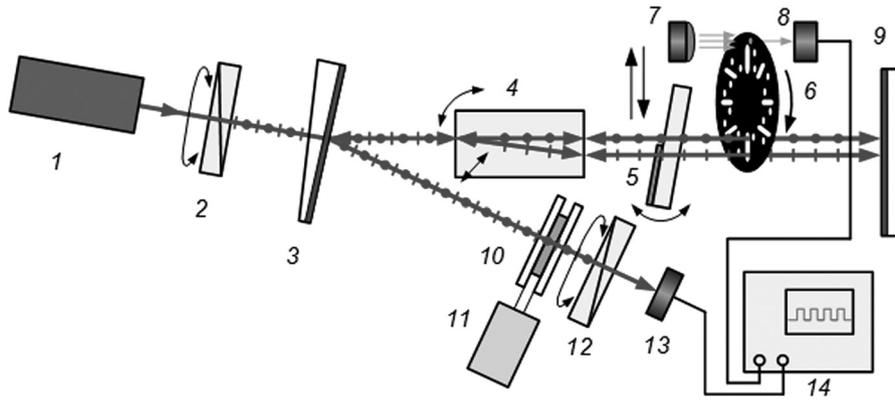


Рис. 3. Структурная схема модифицированного интерферометра: 1 – лазер; 2 – поляризатор; 3 – светоделитель; 4 – двоякопреломляющий элемент; 5 – образец; 6 – прерыватель; 7 – светодиод и 8 – фотодиод цепи синхронизации; 9 – плоское зеркало; 10 – управляемый ЖК-компенсатор фазы; 11 – регулируемый источник напряжения; 12 – анализатор; 13 – фотоприемник; 14 – цифровой осциллограф

нику напряжения 11. При изменении управляющего напряжения на компенсаторе изменяется фаза только одной из поляризационных компонент пучка. Второй поляризатор (анализатор) 12 с осью пропускания -45° смешивает поляризационные компоненты падающего на него пучка, преобразуя в пучок, являющийся результатом интерференции поляризационных компонент. Интерференционный пучок падает на фотоприемник 13, преобразующий оптическое излучение в электрический сигнал, который анализируется с помощью цифрового осциллографа 14. Если амплитуды поляризационных компонент одинаковы, а разность фаз между ними скомпенсирована или равна $2\pi m$, $m = 1, 2, 3, \dots$, то пучок за анализатором гасится, а амплитуда электрического сигнала равна нулю.

Рассмотрим более детально роль двоякопреломляющего элемента 4 при его повороте. Элемент 4 представляет собой плоскопараллельную пластину с длиной l , вырезанную под углом θ_n к оптической оси двоякопреломляющего кристалла. Для простоты расчета считаем, что угол падения пучка (угол поворота элемента) β лежит в главной плоскости. В двоякопреломляющем элементе пучок разделяется на два пучка – o -поляризованный и e -поляризованный, идущие по двум различным направлениям. На выходном торце элемента 4 эти пучки приобретают разность фаз Φ_{bc} [14]:

$$\Phi_{bc}(\beta) = (k_{ez} - k_{oz})l,$$

где

$$k_{ez} = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\frac{n_o n_e}{\varepsilon_{zz}} \sqrt{\varepsilon_{zz} - \sin^2 \beta} - \frac{\varepsilon_{xz}}{\varepsilon_{zz}} \sin \beta \right],$$

$$k_{oz} = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\sqrt{n_o^2 - \sin^2 \beta} \right],$$

$$\varepsilon_{zz} = n_o^2 + (n_e^2 - n_o^2) \sin^2 \theta_n, \quad \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = (n_e^2 - n_o^2) \sin \theta_n \cos \theta_n,$$

где λ – длина волны лазерного источника (в вакууме); n_o и n_e – обыкновенный и необыкновенный показатели преломления соответственно. Вне кристалла эти пучки параллельны и получают дополнительную разность фаз $\Phi_{air}(\beta) = s \sin \beta$, где s – расстояние между пучками, их разность фаз равна $\Phi_1(\beta) = \Phi_{bc}(\beta) + \Phi_{air}(\beta)$. При $\beta < 1^\circ$ в первом приближении расстояние s можно считать неизменным. Расчет для используемого двоякопреломляющего элемента из кальцита ($l = 27$ мм, $s = 3$ мм) показал, что в видимой области поворот в главной плоскости между двумя положениями, когда гасится пучок за анализатором, составляет ~ 25 угловых секунд в диапазоне $-20 + 20$ угловые минуты. Данная картина качественно не меняется при повороте элемента 4

в произвольной плоскости, однако теоретический расчет значительно усложняется. Таким образом, для стабильной работы интерферометра необходимо выдерживать угол наклона двоякопреломляющего элемента с точностью ~ 1 угловой секунды. Данный фактор особенно необходимо учитывать в традиционной схеме интерферометра, где используются два двоякопреломляющих элемента. Элемент 4 может быть выполнен из различных кристаллов с высоким двойным лучепреломлением, таких как кальцит (CaCO_3), ванадат иттрия (YVO_4), альфа-борат бария ($\alpha\text{-BBO}$) и др.

На начальном этапе измерения оба пучка проходят только через подложку образца 5. В модифицированном интерферометре на ЖК-компенсаторе выставляется начальное напряжение, обеспечивающее максимальную точность измерения. Поворотом двоякопреломляющего элемента добиваются максимального гашения пучка за анализатором. Далее настройка осуществляется за счет тонкой подстройки управляющего напряжения на ЖК-компенсаторе, начальный фазовый сдвиг равен φ_1 . На втором этапе измерения образец сдвигают таким образом, что один из пучков проходит через исследуемую пленку. Для прямого измерения фазового сдвига $2\Delta\varphi$ на компенсатор подают управляющее напряжение, которому соответствует сдвиг фазы φ_2 , при котором второй поляризатор гасит пучок. Если компенсатор управляет сдвигом фазы компоненты пучка, плоскость поляризации которой совпадает с плоскостью поляризации предметного пучка (пучка, прошедшего через пленку и подложку), то $(\varphi_2 - \varphi_1) = -2\Delta\varphi$, и, соответственно,

$$\Delta\varphi = [(\varphi_1 - \varphi_2)] / 2.$$

При сдвиге фазы поляризационной компоненты, плоскость поляризации которой совпадает с плоскостью поляризации опорного пучка (пучка, прошедшего только через подложку), получаем

$$\Delta\varphi = -[(\varphi_1 - \varphi_2)] / 2.$$

Таким образом, благодаря предложенному решению, реализуется увеличение чувствительности интерферометра по сравнению с традиционной схемой в 2 раза.

В реальных условиях ортогонально поляризованные пучки, проходящие через объект, испытывают потери. Различие в потерях за двойной проход подложки при наклоне образца может достигать 12 %, а в результате прохождения одним из пучков поглощающей и/или отражающей исследуемой пленки его интенсивность может уменьшиться в 10–100 раз. В этом случае для корректного измерения фазового сдвига световой волны необходимо выровнять интенсивности поляризационных компонент пучка, падающего на фотоприемник. Для этой цели служит вращающийся прерыватель 6 с системой отверстий и цепью синхронизации, в которую входят светодиод 7 и фотодиод 8. Прерыватель последовательно открывает на некоторое время ортогонально поляризованные пучки по отдельности, затем одновременно. На начальном этапе измерения, когда оба пучка проходят через подложку, амплитуды импульсов сигналов поляризационных компонент выравниваются с помощью поворота первого поляризатора 2 от начального угла 45° . При открывании обоих пучков на входе фотоприемника 14 наблюдается интерференция ортогонально поляризованных компонент. Поворотом элемента 4 добиваются минимума амплитуды импульса сигнала. Операции выравнивания амплитуд импульсов сигналов поляризационных компонент и минимизации амплитуды импульса сигнала интерференционного пучка могут производиться последовательно несколько раз для достижения требуемого результата. Окончательная установка начального фазового сдвига для точного выведения на минимум импульса интерференционного пучка достигается подстройкой управляющего напряжения на компенсаторе 12, чему соответствует сдвиг фазы φ_1 . При прохождении одного из пучков через поглощающую/отражающую пленку выравнивание амплитуд импульсов сигналов поляризационных компонент производится поворотом анализатора. Минимизация амплитуды сигнала интерференционного пучка производится с помощью подстройки напряжения на компенсаторе, чему соответствует сдвиг фазы φ_2 . Операции выравнивания амплитуд импульсов сигналов поляризационных компонент и минимизации амплитуды сигнала интерференционного пучка могут производиться последовательно несколько раз для достижения требуемого результата.

Особое внимание было уделено калибровке ЖК-компенсатора, от которого зависят точность и достоверность результатов измерений. Для этого использовалась схема калибровки, основанная

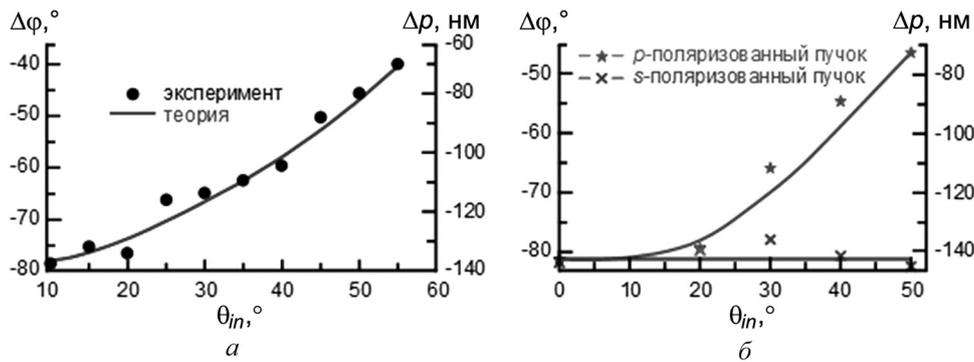


Рис. 4. Зависимость фазового сдвига и оптической разности хода структуры МД от угла падения света: *a* – Ag (20 нм) / SiO₂ (10 нм); *б* – Ag(20 нм) / SiO₂ (20 нм)

на измерении пропускания лазерного излучения скрещенными поляризаторами, между которыми установлен ЖК-компенсатор с осью директора под углом 45° к поляризаторам. Для повышения точности измерения излучение лазера модулировалось прерывателем, сигнал с выхода фотоприемника подавался на цифровой осциллограф, где производилось усреднение по заданному числу импульсов. Фазовый сдвиг ϕ для отрицательного ЖК, используемого в компенсаторе, рассчитывался по формуле: $\phi(U) = -2\arcsin[A(U) / A_{\max}]^{1/2}$, где A – амплитуда сигнала; A_{\max} – максимальная амплитуда сигнала; U – величина управляющего напряжения. С целью обеспечения непрерывности при фазовом набеге, превышающем по модулю величину 2π , использовался алгоритм сшивания фазы. Калибровка выполнена для $\lambda = 632,8$ нм и $\lambda = 532$ нм при температуре 21 °С.

Результаты и их обсуждение. В эксперименте исследовались образцы пленок на пластинках из стекла К8 толщиной 2,9 мм, на которые был напылен слой SiO₂ толщиной 100 нм. Двухслойные пленки Ag(20 нм) / TiO₂(10 нм), Ag(25 нм) / SiO₂(20 нм), Ag(25 нм) / SiO₂(10 нм) в соответствии с методикой нанесены на часть поверхности подложки. В данных измерениях в интерферометре использовался одномодовый He-Ne лазер с длиной волны излучения $\lambda = 632,8$ нм. Фазовый сдвиг $\Delta\phi$ (в угловых градусах) и оптическая разность хода Δp связаны простым соотношением $\Delta\phi = 360\Delta p / \lambda$. Для проверки работоспособности интерферометра была измерена оптическая разность хода Δp пленки ИТО (In₂O₃-SnO₂) толщиной $d = 60$ нм, показатель преломления $n(\lambda = 632,8$ нм) = 1,7826 [15]. Расчетное значение $\Delta p = (n - 1)d = 47$ нм, измерение дало $\Delta p = 48$ нм ($\Delta\phi = 27,5^\circ$), что является достаточно хорошим совпадением. Для пленки Ag(20 нм) / TiO₂(10 нм) в результате измерений были получены значения $\Delta p = -96$ нм ($\Delta\phi = -55^\circ$). Более детальные исследования были проведены с пленками Ag(25 нм) / SiO₂(20 нм) и Ag(25 нм) / SiO₂(10 нм). На рис. 4, *a* представлена теоретическая и экспериментальная зависимость фазового сдвига $\Delta\phi$ (оптической разности хода Δp) МД-структуры от угла падения пучка света θ_{in} , на рис. 4, *б* – экспериментальные зависимости $\Delta\phi(\theta_{in})$ ($\Delta p(\theta_{in})$) для *s*- и *p*-поляризованного падающего излучения. Результаты расчета и экспериментальные измерения показали хорошее совпадение. Как видно из приведенных зависимостей, для *p*-поляризованного света исследуемая МД-структура обладает необходимой фазовой характеристикой, обеспечивающей ей свойства ПЛ. В то же время для *s*-поляризованного света подобная структура обладает свойствами каналирования, т. е. независимо от угла падения на выходе распространяется волна с фронтом, параллельным плоскости МД-структуры. Обобщение данного результата на вариант трехмерных пучков позволяет утверждать, что плоская МД-структура фокусирует радиально поляризованные и каналирует азимутально поляризованные пучки.

Заключение. Проведены расчеты спектральных, угловых и пространственных характеристик плоских линз на основе МД-структур. Показано, что такие линзы энергетически наиболее эффективны в ультрафиолетовом и фиолетовом диапазонах длин волн. Важной характеристикой ПЛ является их большая числовая апертура, что обеспечивает высокую разрешающую способность.

Фазовые характеристики ПЛ как в ультрафиолетовом, так и в видимом диапазонах для p -поляризованного света имеют вогнутую форму, что и является необходимым условием фокусировки. Впервые проведено прямое измерение угловой зависимости фазового сдвига световой волны, прошедшей через плоскую оптически тонкую двухслойную МД-структуру (Ag/SiO_2). Экспериментально установлено, что для падающей сферической волны с радиальной поляризацией (p -поляризация) реализуется режим фокусирования, а с азимутальной поляризацией (s -поляризация) реализуется режим каналирования. Основное применение полученных результатов предполагается в оптической фотолитографии.

Список использованной литературы

1. Веселаго, В. Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ϵ и μ / В. Г. Веселаго // УФН. – 1967. – Т. 92, № 3. – С. 517–526.
2. Pendry, J. B. Negative refraction makes a perfect lens / J. B. Pendry // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85, N 18. – P. 3966–3969.
3. Cai, W. Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications / W. Cai, V. Shalaev. – Springer, 2009.
4. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens / N. Fang [et al.] // Science. – 2005. – Vol. 308. – P. 534–537.
5. All-angle negative refraction and active flat lensing of ultraviolet light / T. Xu [et al.] // Nature. – 2013. – Vol. 497. – P. 470–474.
6. Far-field flat lens based on multilayered metal-dielectric structure / V. Belyi [et al.] // META-2014 Conf., 20–23 May 2014. – Singapore, 2014. – P. 517–519.
7. Far-field flat lens based on multilayered metal-dielectric structure / V. Belyi [et al.] // Advance Electromagnetics. – 2014. – Vol. 3, N 2. – P. 1–5.
8. Application Notes for photolithography with technical informations for photoresists, solvents, developers and etchants [Electronic resource]. – Mode of access: http://www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html.
9. Nilsson, P.-O. Determination of optical constants from intensity measurements at normal incidence / P.-O. Nilsson // Appl. Opt. – 1968. – Vol. 7, N 3. – P. 435–442.
10. Heavens, O. S. Optical properties of thin solid films / O. S. Heavens. – New York: Dover pubs, 1955.
11. Lucarini, V. Kramers–Kronig Relations in Optical Materials Research / V. Lucarini. – Berlin: Heidelberg; New York: Springer, 2005.
12. Handbook of ellipsometry / eds. G. H. Tompkins, E. A. Irene. – New York: Springer, 2005.
13. Negative refractive index in optics of metal-dielectric composites / A. V. Kildishev [et al.] // JOSA B. – 2006. – Vol. 23, N 3. – P. 423–433.
14. Ge, Z. Transflective liquid crystal displays / Z. Ge, S.-T. Wu. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2010.
15. Refractive index of In_2O_3 - SnO_2 (Indium tin oxide, ITO) – Konig [Electronic resource]. – Mode of access: <http://refractiveindex.info/?shelf=other&book=In2O3-SnO2&page=Konig>.

Поступило в редакцию 09.12.2015

УДК 621.315.592

*Е. А. ТОЛКАЧЕВА, Л. И. МУРИН, член-корреспондент Ф. П. КОРШУНОВ***ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ КОМПЛЕКСА
ДИВАКАНСИЯ–ДВА АТОМА КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ***ИПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь
talkachova@physics.by; murin@ifftp.bas-net.by; korshun@ifftp.bas-net.by*

Методом низкотемпературной ИК фурье-спектроскопии исследованы процессы образования и отжига вакансионно-кислородных комплексов V_nO_m в облученных быстрыми электронами кристаллах кремния, полученных методом Чохральского. Приведен ряд аргументов, позволяющих утверждать, что полоса поглощения у $829,3\text{ см}^{-1}$ является локальной колебательной модой комплекса дивакансия–два атома кислорода V_2O_2 .

Ключевые слова: кремний, облучение, отжиг, вакансионно-кислородные комплексы, ИК поглощение.

*E. A. TOLKACHEVA, L. I. MURIN, F. P. KORSHUNOV***LOCAL VIBRATIONAL MODES OF THE COMPLEX CONSISTING OF DIVACANCY
AND TWO OXYGEN ATOMS IN SILICON***Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
talkachova@physics.by; murin@ifftp.bas-net.by; korshun@ifftp.bas-net.by*

The processes of formation and annealing of vacancy–oxygen-related V_nO_m complexes in Czochralski-grown silicon crystals irradiated with fast electrons have been investigated by means of low-temperature IR Fourier spectroscopy. A number of arguments are presented confirming the identification of the vibrational absorption band at 829.3 cm^{-1} as arising from the V_2O_2 defect.

Keywords: silicon, irradiation, annealing, vacancy-oxygen-related complexes, IR absorption.

Введение. Кремний продолжает оставаться базовым материалом современной микро- и нано-электроники. Наиболее важной технологической примесью (после основных легирующих) в кремнии является кислород [1; 2]. Высокотемпературные обработки, а также облучение высокоэнергетическими частицами кислородосодержащих кристаллов Si и их последующий отжиг приводят к образованию различного рода электрически и оптически активных центров, включающих в свой состав примесные атомы кислорода [1–3]. Из них особый интерес представляют вакансионно-кислородные комплексы V_nO_m . Благодаря высокой термической стабильности такие комплексы могут служить эффективными центрами рекомбинации неосновных носителей заряда и следует ожидать их применения в радиационной технологии изготовления кремниевых быстродействующих приборов [4]. Кроме того, предполагается [5], что некоторые из этих комплексов являются центрами зарождения кислородных преципитатов, формирование которых используется в современной технологии кремниевых приборов и интегральных микросхем для геттерирования нежелательных примесей (Cu, Fe и т. д.). В связи с этим механизмы формирования и свойства кислородосодержащих центров в кремнии уже в течение ряда лет интенсивно исследуются.

Одной из наиболее успешно применяющихся методик исследования кислородосодержащих центров в кремнии является спектроскопия локальных колебательных мод (ЛКМ) [3; 6]. В частности, методом ИК поглощения была проведена идентификация кислородных димеров и тримеров [7] и ряда вакансионно-кислородных комплексов, в том числе VO_3 и VO_4 [8], V_2O и V_3O

[9; 10]. В то же время имеющиеся в литературе данные о локальных колебательных модах более сложных комплексов V_nO_m ($n \geq 2$, $m \geq 2$), в том числе и комплексов V_2O_2 , весьма ограничены и во многом противоречивы.

Структура комплекса V_2O_2 была установлена в результате детального исследования методом ЭПР спектра P2 в кристаллах кремния, облученных большими дозами электронов [11]. В данном комплексе два атома кислорода формируют $Si-O_s-Si$ связи в двух рядом расположенных вакансиях. Образование этого центра наблюдалось в области температур 300–350 °С, когда имел место отжиг VO и V_2O дефектов. При дальнейшем повышении температуры концентрация комплекса V_2O_2 начинает снижаться и после отжига при 400 °С в течение 30 мин она становится незначительной [11].

Первая попытка определить положение локальных колебательных мод, обусловленных V_2O_2 , предпринятая в работе [12], оказалась неудачной. Авторы ошибочно приписали данному комплексу полосу ИК поглощения у 1000 см^{-1} (измерения при комнатной температуре). Позднее было показано, что эта полоса обусловлена колебаниями одного из атомов кислорода в комплексе VO_3 (см. [3; 6; 8] и ссылки там). Очевидно, что частоты локальных колебаний атомов кислорода в составе комплексов V_nO_m ($n \geq m$), в том числе и комплексов V_2O_2 , должны быть близки к таковым для атома кислорода в комплексе VO (А-центре) [9; 10], поскольку во всех случаях в колебаниях участвуют аналогичные структурные единицы $Si-O_s-Si$, на которые ближайшее окружение оказывает слабое возмущение. Действительно, еще в работе Рамдаса и Рао [13] было обнаружено, что в процессе отжига нейтронно-облученных образцов кремния в интервале температур 200–400 °С имеет место формирование сложной колебательной структуры в области волновых чисел $825\text{--}850\text{ см}^{-1}$, т. е. вблизи основной полосы поглощения у 836 см^{-1} , обусловленной А-центром. Новые полосы были названы сателлитами, наиболее явно выраженные из них и расположенные у 829 , 833 и 842 см^{-1} были обозначены как S_1 , S_2 и S_3 . Только недавно [9; 10] было показано, что сателлиты S_2 и S_3 обусловлены колебаниями атомов кислорода в комплексах V_2O и V_3O . Что касается сателлита S_1 (полоса у 829 см^{-1}), то ранее в работе [3] было высказано предположение, что данная полоса может быть обусловлена комплексом V_2O_2 . В настоящей работе мы приводим ряд новых данных, позволяющих достаточно надежно идентифицировать колебательную полосу у 829 см^{-1} как обусловленную колебаниями атомов кислорода в составе комплекса V_2O_2 .

Материалы и методы исследований. Исследовались кристаллы кремния *n*-типа ($[P] = (5\text{--}50) \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$), полученные методом Чохральского (Cz-Si). Концентрации междоузельного кислорода ($[O_i] = (8\text{--}13) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$) и углерода замещения ($[C_s] = (0,1\text{--}7) \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$) определялись по результатам измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения при 1107 и 605 см^{-1} с использованием калибровочных коэффициентов $3,14 \cdot 10^{17}$ и $0,94 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ для кислорода и углерода соответственно [3]. Образцы полировались с двух сторон и имели размеры $10 \times 6 \times 3\text{ мм}^3$ или $10 \times 6 \times 5\text{ мм}^3$. Было использовано также несколько образцов, специально легированных изотопом кислорода ^{18}O .

Облучение быстрыми электронами с энергиями 2, 6 и 10 МэВ проводилось как при комнатной температуре, так и в области температур 320–350 °С различными дозами от $3 \cdot 10^{17}$ до $4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$. Образцы, облученные при комнатной температуре, были подвергнуты 30-минутному изохронному отжигу в диапазоне 75–400 °С с шагом 25 °С. Кроме того, несколько образцов отжигались в течение длительного времени (до 30 ч) при температуре 320 °С. Спектры ИК поглощения измерялись на фурье-спектрометре Bruker IFS 113v. Спектральное разрешение составляло 0,5 или $1,0\text{ см}^{-1}$, и образцы измерялись при $T = 10\text{--}20\text{ К}$ и при комнатной температуре. Форма полос поглощения была проанализирована, используя подгонку с учетом влияния изотопов кремния ^{29}Si и ^{30}Si [14].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показано развитие спектров поглощения в интервале волновых чисел $820\text{--}855\text{ см}^{-1}$ в процессе изохронного отжига ($T_{\text{отж}} = 300\text{--}400\text{ °С}$) образца, облученного быстрыми электронами с энергией 10 МэВ. Анализ спектров с учетом результатов их подгонки лоренцианами [14] показал, что в данном интервале температур имеет место отжиг комплексов VO (полоса у $835,8\text{ см}^{-1}$), V_2O (полоса у $833,4\text{ см}^{-1}$) и V_3O (полоса у $842,4\text{ см}^{-1}$) [10]. Наблюдается также формирование и последующий отжиг ряда новых, но уже менее интенсивных

полос, обусловленных вероятнее всего комплексами V_nO_m ($n, m \geq 2$). Основные из этих полос расположены у $829,3$ и $844,2$ см^{-1} . Амплитуда полосы у $829,3$ см^{-1} достигает своего максимума после отжига при 350 $^{\circ}\text{C}$ и начинает затем снижаться с ростом температуры отжига (рис. 2).

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее методом ЭПР для комплекса V_2O_2 [11]. Полоса у $844,2$ см^{-1} , скорее всего, обусловлена более сложным комплексом V_3O_2 . Формирование данной полосы имеет место в процессе отжига комплекса V_3O и ее относительная эффективность образования выше в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами [10]. Исследованию и идентификации данной полосы будет посвящена отдельная работа.

Полоса у $829,3$ см^{-1} , которую мы связываем с комплексом V_2O_2 , наиболее ярко проявляется при отжиге кислородосодержащих образцов кремния, облученных большими дозами быстрых электронов с относительно невысокой энергией (≤ 6 МэВ). На рис. 3, а показан фрагмент спектра, измеренного при низких температурах, в области полосы поглощения А-центра для образца, облученного электронами с энергией 2 МэВ дозой $\Phi = 1,6 \cdot 10^{18}$ см^{-2} и отожженного при

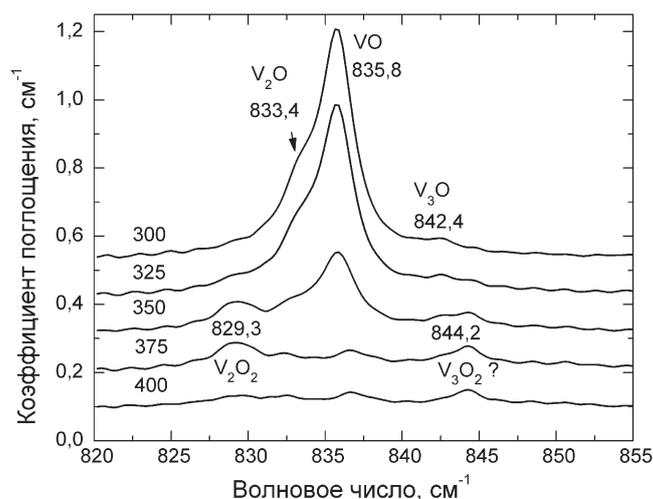


Рис. 1. Развитие спектров поглощения, измеренных при низкой температуре для образца Cz-Si ($[O_i] = 8,3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14}$ см^{-3}), облученного быстрыми электронами ($E = 10$ МэВ, $F = 3 \cdot 10^{17}$ см^{-2}) при комнатной температуре, в процессе изохронного отжига в интервале температур $300\text{--}400$ $^{\circ}\text{C}$

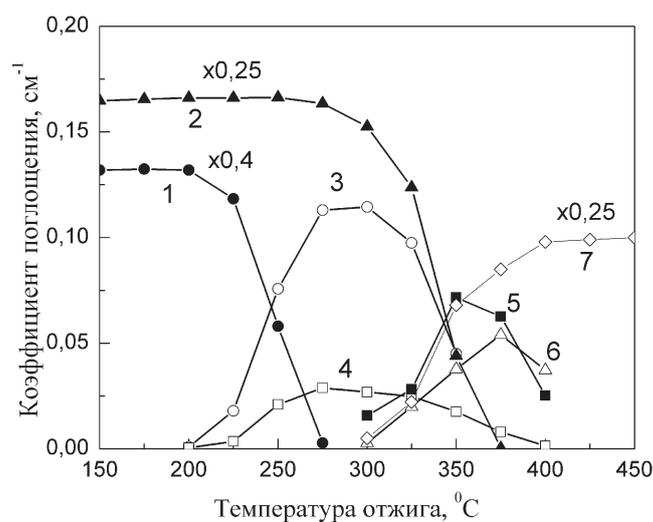


Рис. 2. Зависимости амплитуд полос поглощения от температуры изохронного отжига для образца Cz-Si, спектры которого показаны на рис. 1. Положение полос поглощения в см^{-1} и идентификация соответствующих дефектов: 1 – 2767 (V_2); 2 – $835,8$ (VO); 3 – $833,4$ (V_2O); 4 – $842,4$ (V_3O); 5 – $829,3$ (V_2O_2); 6 – $844,2$ (V_3O_2); 7 – $895,5$ (VO_2)

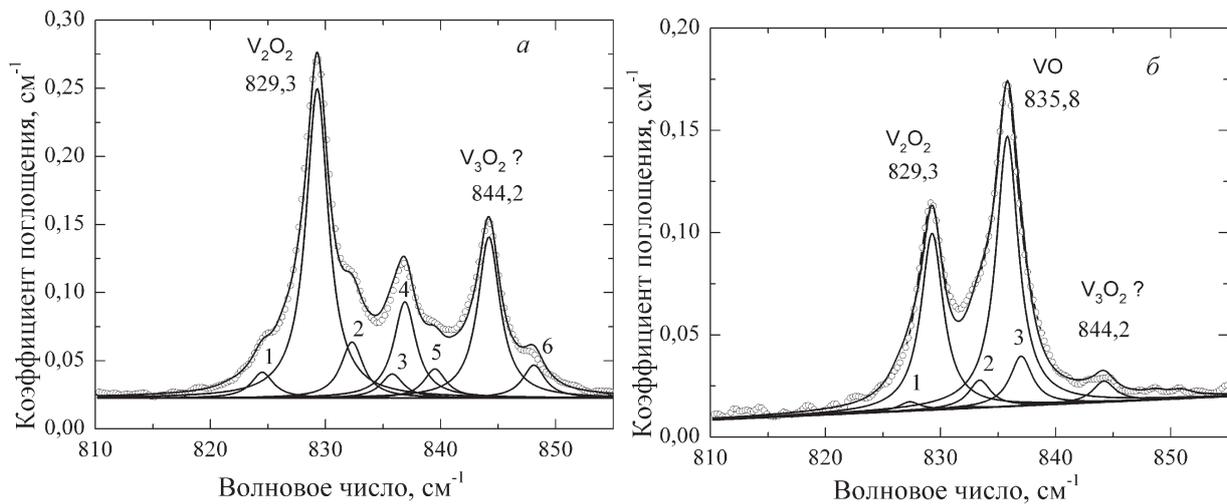
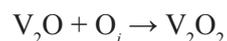


Рис. 3. Фрагменты низкотемпературных спектров поглощения: *a* – для образца Cz-Si ($[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 4 \cdot 10^{16}$, $[P] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), отожженного при 320 °С в течение 30 ч после облучения быстрыми электронами ($E = 2 \text{ МэВ}$, $F = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре. Положение полос в см^{-1} : 1 – 824,5; 2 – 832,3; 3 – 835,8; 4 – 836,9; 5 – 839,5; 6 – 848,1; *b* – для образца Cz-Si ($[O_i] = 1,1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 5 \cdot 10^{15}$, $[P] = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), облученного быстрыми электронами ($E = 2 \text{ МэВ}$) при температуре 320 °С дозой $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Положение полос в см^{-1} : 1 – 827,3; 2 – 833,4; 3 – 836,9. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца

$T = 320 \text{ °С}$ в течение 30 ч. Процедура подгонки лоренцианами использовалась снова для анализа данных. Во время подгонки для каждой полосы присутствие всех трех изотопов кремния [14] было принято во внимание. Для наглядности, только подгоночные кривые, соответствующие структуре $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{S}$, показаны на рис. 3, *a*, однако суммарная кривая подгонки учитывает все вклады. Как видно из представленных данных, в спектре практически отсутствуют явно выраженные признаки полосы А-центра, а также сателлитов S_2 и S_3 (полос комплексов V_2O и V_3O). Доминирующей полосой в интервале волновых чисел 815–855 см^{-1} теперь является полоса у 829,3 см^{-1} (полоса комплекса V_2O_2). Заметно выражена также полоса у 844,2 см^{-1} ($V_3O_2?$). В дополнение к данным полосам поглощения в результате подгонки был выделен еще ряд менее интенсивных полос, в том числе полоса А-центра у 835,8 см^{-1} и полос, расположенных у 824,5; 832,3; 836,9; 839,5 и 848,1 см^{-1} . Однако обсуждение возможной природы этих полос не входит в число задач настоящей работы.

Рассмотрим возможные механизмы формирования комплекса V_2O_2 в процессе изохронного и изотермического отжига кристаллов кремния, облученных при комнатной температуре. Как уже отмечалось выше, согласно данным ЭПР [11], формирование комплекса V_2O_2 имеет место в той же области температур, в которой отжигаются А-центры и комплексы V_2O , т. е. в районе 320–360 °С. Кислород в кремнии в данной области температур характеризуется очень низким коэффициентом диффузии [1; 2] и его участие как подвижной частицы в реакциях отжига (трансформации) радиационных дефектов можно исключить. В случае способности V_2O мигрировать как единое целое (как это имеет место для дивакансий) следовало бы ожидать эффективного формирования V_2O_2 в результате захвата V_2O междоузельными атомами кислорода. Однако концентрация образующихся V_2O_2 намного ниже концентрации отжигающихся V_2O дефектов [11]. Об этом же свидетельствуют и данные ИК поглощения (см. рис. 2). Более того, согласно данным, полученным методом DLTS [15], основным механизмом отжига комплексов V_2O является их диссоциация на вакансию и комплекс VO. Соответственно реакцию

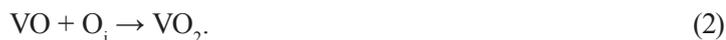


нельзя рассматривать как одну из основных при формировании V_2O_2 .

Очевидно, что комплекс V_2O_2 может формироваться в результате взаимодействия двух подвижных А-центров, т. е. через реакцию

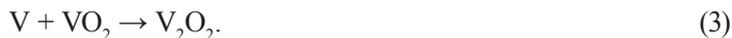


В то же время хорошо известно, что одним из основных механизмов отжига А-центров является их трансформация в комплексы VO_2 в результате взаимодействия с междоузельными атомами кислорода, т. е. посредством реакции



Поэтому относительная вероятность реакций (1) и (2) определяется главным образом отношением концентраций VO и O_i . Концентрация O_i в кристаллах Cz-Si, как правило, составляет около 10^{18} см^{-3} и, соответственно, доля А-центров, участвующих в реакции (1), может быть существенной только при высоких дозах облучения, когда концентрация VO превышает 10^{16} см^{-3} .

Одним из основных механизмов формирования V_2O_2 , вероятнее всего, является взаимодействие одиночных вакансий с комплексами VO_2 :



В области температур $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ при отжиге облученных кристаллов Cz-Si вакансии могут появляться в результате диссоциации как комплексов V_2O , так и VO (при отжиге А-центров имеет место их многократная диссоциация и повторное формирование [15]).

Дополнительное подтверждение формирования комплекса V_2O_2 в результате реакции (3) было получено в экспериментах по так называемому горячему облучению (рис. 3, б). В кристаллах Cz-Si, облучаемых большими дозами быстрых электронов в области температур 320–350 $^\circ\text{C}$, одним из основных дефектов является комплекс VO_2 [3; 7; 8]. В то же время в таких кристаллах всегда присутствует некоторое количество А-центров (полоса при $835,8 \text{ см}^{-1}$) и дефектов, обуславливающих полосу у $829,3 \text{ см}^{-1}$. При «горячем» облучении следует ожидать весьма эффективного образования комплексов V_2O_2 в результате захвата генерируемых облучением вакансий комплексами VO_2 . Очевидно, что при «горячем» облучении вероятность образования других, более сложных комплексов очень низка и полосу у $829,3 \text{ см}^{-1}$ наиболее логично связывать с комплексом V_2O_2 . Небольшое расщепление ($\sim 2 \text{ см}^{-1}$) полос у $829,3$ и $794,4 \text{ см}^{-1}$ (в случае $\text{Si} \langle^{18}\text{O}\rangle$), наблюдающееся в образцах со смешанным легированием изотопами кислорода ^{16}O и ^{18}O (рис. 4), подтверждает наличие двух слабо взаимодействующих атомов кислорода в составе центра, обуславливающего данные полосы.

Заключение. В настоящей работе методом низкотемпературной ИК фурье-спектроскопии исследованы процессы образования и отжига вакансионно-кислородных комплексов V_nO_m в облученных кристаллах кремния, полученных методом Чохральского. Приведен ряд аргументов,

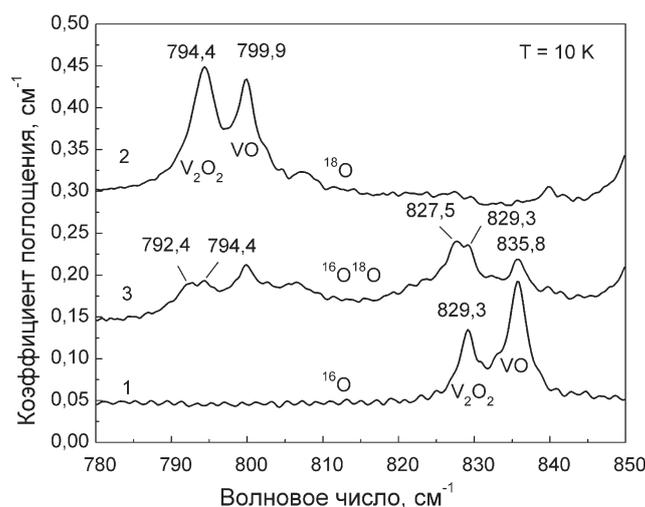


Рис. 4. Фрагменты спектров поглощения, измеренные при 10 К для образцов Si, облученных быстрыми электронами ($E = 2 \text{ МэВ}$, $F = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) при $350 \text{ }^\circ\text{C}$. 1, 2 и 3 – спектры кристаллов, легированных изотопами кислорода ^{16}O , ^{18}O и $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ (50 % + 50 %) соответственно

позволяющих утверждать, что полоса поглощения у $829,3 \text{ см}^{-1}$ является локальной колебательной модой комплекса дивакансия–два атома кислорода V_2O_2 .

Авторы выражают благодарность Леннарту Линдстрему за помощь в проведении оптических измерений и полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф16М–047).

Список использованной литературы

1. *Бабич, В. М.* Кислород в монокристаллах кремния / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. – Киев: Интерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
2. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium / A. Chroneos [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2. – P. 021306(1–16).
3. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures / J. L. Lindström [et al.] // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B.* – 2002. – Vol. 186. – P. 121–125.
4. *Коршунов, Ф. П.* Радиационная технология изготовления мощных полупроводниковых приборов / Ф. П. Коршунов, Ю. В. Богатырев // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук.* – 2008. – № 4. – С. 106–114.
5. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °C in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies / L. I. Murin [et al.] // *J. Phys.: Condensed Matter.* – 2005. – Vol. 17, N 22. – P. S2237–S2246.
6. *Pajot, B.* Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal: Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra / B. Pajot, B. Clerjaud. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. – 463 p.
7. Local vibrational modes of the oxygen trimer in Si / L. I. Murin [et al.] // *Physica Status Solidi (c).* – 2011. – Vol. 8, N 3. – P. 709–712.
8. VO_n ($n \geq 3$) defects in irradiated and heat-treated silicon / L. I. Murin [et al.] // *Solid State Phenomena.* – 2005. – Vol. 108–109. – P. 267–272.
9. Divacancy-oxygen and trivacancy-oxygen complexes in silicon: Local Vibrational Mode studies / L. I. Murin [et al.] // *Solid State Phenomena.* – 2010. – Vol. 156–158. – P. 129–134.
10. *Толкачева, Е. А.* Исследование вакансионно-кислородных комплексов в облученных быстрыми электронами и нейтронами кристаллах кремния методом ИК поглощения / Е. А. Толкачева, Л. И. Мурин // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук.* – 2014. – № 2. – С. 101–104.
11. *Lee, Y.-H.* EPR studies of defects in electron-irradiated silicon: A triplet state of vacancy-oxygen complexes / Y.-H. Lee, J. W. Corbett // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13, N 6. – P. 2653–2666.
12. *Lee, Y.-H.* Oxygen-vibrational bands in irradiated silicon / Y.-H. Lee, G. C. Corelli, J. W. Corbett // *Physics Letters.* – 1977. – Vol. 60A, N 2. – P. 55–57.
13. *Ramdas, A. K.* Infrared absorption spectra of oxygen-defect complexes in irradiated silicon / A. K. Ramdas, M. G. Rao // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 142, N 2. – P. 451–456.
14. *Толкачева, Е. А.* Влияние изотопного состава природного кремния на локальные колебательные моды вакансионно-кислородных комплексов / Е. А. Толкачева, Л. И. Мурин // *ЖПС.* – 2013. – Т. 80, № 4. – С. 582–586.
15. Annealing of the divacancy-oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon / M. Mikelsen [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 13, N 15. – P. 155202 (1–8).

Поступило в редакцию 18.12.2015

УДК 536.424

Член-корреспондент И. О. ТРОЯНЧУК¹, М. В. БУШИНСКИЙ¹, Д. В. КАРПИНСКИЙ¹,
А. Н. ЧОБОТ¹, Н. В. ТЕРЕШКО¹, О. С. МАНТЫЦКАЯ¹, Г. М. ЧОБОТ²

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СЛАБЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь
troyan@physics.by; bushinsky@physics.by; karpinsky@ifitp.bas-net.by; a.n.chobot@tut.by;
tereshko@physics.by; mantytskaja@physics.by

²Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь
g.m.chobot@tut.by

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,22$). Обнаружена следующая последовательность кристаллоструктурных превращений в стехиометрических составах: ромбоэдрическая (пр. группа R3c) полярная фаза ($x \leq 0,18$), орторомбическая (пр. группа Pnma) неполярная фаза ($x > 0,19$). Полярная фаза является антиферромагнитной и проявляет метамагнетизм при $x < 0,10$. Полярная и неполярная фазы являются слабыми ферромагнетиками при комнатной температуре со спонтанной намагниченностью, близкой к 0,07 emu/g ($x = 0,18$ и $x = 0,22$). Понижение температуры ведет к переходу в состояние, близкое к антиферромагнитному.

Ключевые слова: мультиферроики, магнитные материалы, дифракция, фазовые переходы, намагниченность.

I. O. TROYANCHUK¹, M. V. BUSHINSKY¹, D. V. KARPINSKY¹, A. N. CHOBOT¹,
N. V. TERESHKO¹, O. S. MANTYTSKAYA¹, G. M. CHOBOT²

CRYSTAL STRUCTURE AND WEAK FERROMAGNETISM OF $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ MULTIFERROICS

¹Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
troyan@physics.by; bushinsky@physics.by; karpinsky@ifitp.bas-net.by; a.n.chobot@tut.by; tereshko@physics.by;
mantytskaja@physics.by

²Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus
g.m.chobot@tut.by

The crystal structure and magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.22$) have been studied. It was shown that the rhombohedral (R3c) polar phase at $x > 0.18$ transforms into the nonpolar orthorhombic phase (Pnma). The polar phase is antiferromagnetic and metamagnetic at $x < 0.1$. The polar and nonpolar phases are weak ferromagnets with remnant magnetization around 0.07 emu/g ($x = 0.18$ and $x = 0.22$). Decreasing the temperature leads to the state close to antiferromagnetic.

Keywords: multiferroics, magnetic materials, diffraction, phase transitions, magnetization.

Введение. Мультиферроики на основе BiFeO_3 являются редкими материалами, в которых одновременно реализуется магнитное и дипольное упорядочение при температурах, значительно больших, чем 300 K [1; 2]. BiFeO_3 обладает очень большой спонтанной поляризацией и значительным магнитоэлектрическим эффектом [1; 2]. Это делает материалы на основе BiFeO_3 привлекательными для практических применений. В работах [1; 3] показано, что магнитоэлектрические и пьезоэлектрические свойства мультиферроиков усиливаются вблизи морфотропной фазовой границы, где появляется кристаллоструктурная неустойчивость. В исходном соединении BiFeO_3 обнаружено, что вследствие конкуренции между магнитоэлектрическим эффектом и магнитным взаимодействием типа Дзялошинского–Мория реализуется несоразмерная цикло-

идально-модулированная антиферромагнитная структура, которая ведет к отсутствию спонтанной намагниченности и линейного магнитоэлектрического эффекта [4–7]. Этот тип магнитной структуры в незамещенном BiFeO_3 разрушается в большом магнитном поле 12–20 Тл [5; 6]. При метамагнитном переходе наблюдался скачок намагниченности величиной около 0,25 emu/g, что означает, что индуцированная магнитным полем фаза является слабоферромагнитной. Для практических применений желательно получить составы, в которых при комнатной температуре реализуются одновременно слабоферромагнитное и сегнетоэлектрическое состояния. При замещении ионов Bi^{3+} на редкоземельные ионы наблюдалось значительное снижение критического поля, приводящего к переходу в слабоферромагнитное состояние. Однако однородное слабоферромагнитное состояние в пределах сегнетоэлектрической фазы не реализуется [3; 8; 9]. В результате нейтронографических исследований установлено, что циклоидально-модулированная антиферромагнитная структура сохраняется во всем структурном интервале существования полярной ромбоэдрической фазы в $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [10]. Период модуляции увеличивается с ростом содержания титана [10]. В этой системе при $x = 0,3$ существует морфотропная фазовая граница, вблизи которой полярная ромбоэдрическая фаза переходит в полярную тетрагональную.

Цель работы – установление закономерностей реализации слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках на основе BiFeO_3 .

Материалы и методы исследования. Образцы составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0,22$) были получены методом твердофазного синтеза по обычной керамической технологии. Исходные реагенты высокой чистоты Bi_2O_3 , CaCO_3 , Mn_2O_3 и Fe_2O_3 были взяты в стехиометрическом соотношении и смешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы RETSCH (PM-100). Синтез проведен на воздухе при температуре, которая постепенно увеличивалась от 910 °C ($x = 0,05$) до 990 °C ($x = 0,22$). Для гомогенизации состава синтез проводился в течение длительного периода времени – около 20 ч. Существенных потерь висмута не наблюдалось. Исходный BiFeO_3 был получен методом кратковременного синтеза при 870 °C в течение 10 мин с последующей закалкой на воздухе. Рентгеноструктурные исследования были проведены при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3М в Cu-K_α излучении. Нейтронографические исследования проведены на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 в Центре нейтронных исследований BENSC (Берлин, Германия). Уточнение кристаллической и магнитной структур было выполнено с использованием пакета программ Fullprof. Магнитные измерения в полях до 14 Тл проведены на универсальной измерительной системе фирмы Cryogenic Ltd.

Результаты и их обсуждение. Согласно рентгенографическим исследованиям, дифракционные пики рентгеновских спектров образцов серии твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ могут быть проиндексированы в пространственной ромбоэдрической полярной группе $R3c$ ($x \leq 0,18$) и в неполярной орторомбической группе $Pnma$ ($x \geq 0,20$). Состав $x = 0,19$ содержал как ромбоэдрическую фазу $R3c$, так и орторомбическую $Pnma$, что характерно для фазового перехода первого рода. На рис. 1 представлены рентгенограммы составов $x = 0,18$ и $x = 0,20$. Наблюдалось хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными. Дифракционные пики не уширены, что характерно для структурно однофазных образцов.

Нейтронографические дифракционные измерения в зависимости от температуры были проведены для образца $x = 0,12$ (рис. 2). При повышении температуры от 400 до 500 °C был обнаружен кристаллоструктурный переход из полярной ромбоэдрической фазы $R3c$ в неполярную орторомбическую $Pnma$. Это согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований при комнатной температуре.

Рассчитанные параметры кристаллической и магнитной структур состава $x = 0,12$ при комнатной температуре и при 500 °C приведены в таблице. Замещение висмута на кальций и железа на марганец ведет к существенному уменьшению объема элементарной ячейки и уменьшению величины ромбоэдрических искажений по сравнению с исходным BiFeO_3 [1]. Это свидетельствует об уменьшении спонтанной поляризации при увеличении содержания кальция и марганца. Рассчитанное содержание анионов кислорода соответствует стехиометрическому составу. Это означает, что марганец замещает трехвалентное железо, находясь в окислительном состоянии 4+. Рассчитанная магнитная структура является антиферромагнитной структурой G-типа (шахмат-

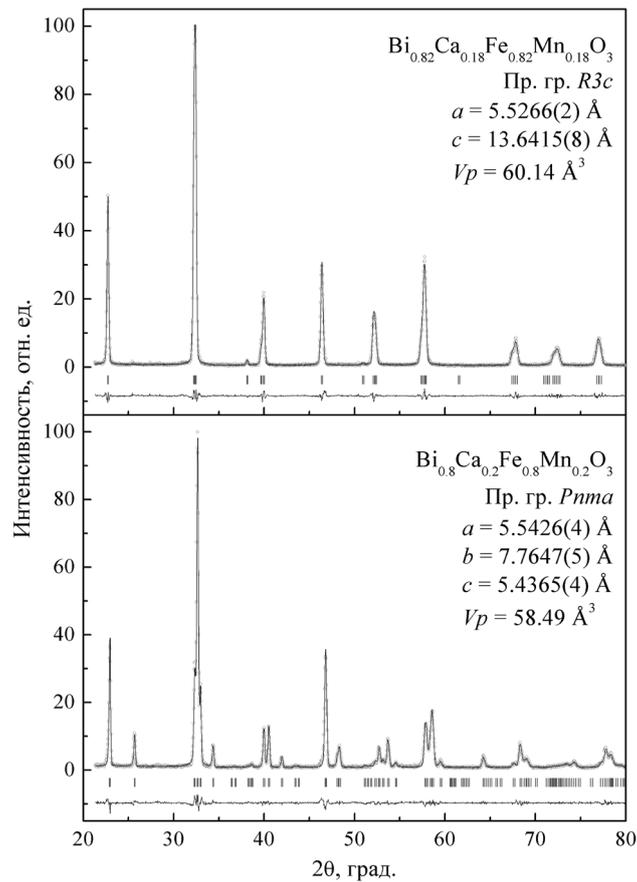


Рис. 1. Рентгенограммы составов $\text{Bi}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_3$, полученные при комнатной температуре (экспериментальные данные – кружки, рассчитанные – сплошная линия).
Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами (сверху вниз: ромбоэдрическая и орторомбическая фазы)

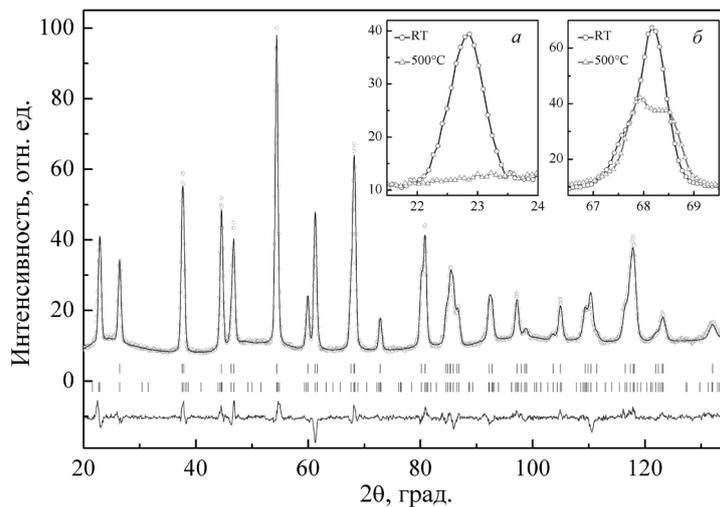


Рис. 2. Нейтронограмма состава $\text{Bi}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_3$, полученная при комнатной температуре (экспериментальные данные – кружки, рассчитанные – сплошная линия).
Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами (сверху вниз: ромбоэдрическая и магнитная фазы). На вставках показано изменение характерных рефлексов (магнитных (а) и кристаллоструктурных (б)) при изменении температуры

ный порядок типа магнитного упорядочения). Магнитный момент при комнатной температуре равен $2,9 \mu_B$. Температура Нееля находится вблизи $300 \text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует об ослаблении величины магнитных взаимодействий при замещении железа на марганец. Сверхобменные взаимодействия между ионами $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{3+}$ или $\text{Mn}^{4+}\text{--Mn}^{4+}$ должны быть антиферромагнитными [11]. Однако знак обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ может быть положительным либо отрицательным в зависимости от локальных структурных параметров [11]. Поэтому магнитный порядок может быть неоднородным вследствие флуктуаций кристаллической структуры в твердом растворе.

Рассчитанные из нейтронографических измерений структурные параметры кристаллической и магнитной структур состава $x = 0,12$

Температура	Комнатная	$500 \text{ }^\circ\text{C}$
Пространственная группа	R3c	Pnma
<i>Параметры элементарной ячейки</i>		
$a, \text{ \AA}$	5,5482(1)	5,5921(4)
$b, \text{ \AA}$	5,5482(1)	7,8711(5)
$c, \text{ \AA}$	13,729(4)	5,5216(4)
<i>Координаты атомов</i>		
Bi/Ca	0, 0, 0	0,5278(1), 0,25, 0,0064(1)
Fe/Mn	0, 0, 0,2220(4)	0, 0, 0
O(1)	0,4444(5), 0,0153(6), 0,9565(3)	-0,0125(2), 0,25, -0,0690(2)
O(2)	–	0,2883(1), 0,0410(8), 0,2089(1)
<i>Длины связей</i>		
Fe/Mn – O(1), \AA	2,074(5)	2,006(2)
Fe/Mn – O(2), \AA	–	2,008(7)
Fe/Mn – O(2), \AA	–	2,022(7)
<i>Углы связей</i>		
Fe/Mn – O(1) – Fe/Mn, град.	156,3(3)	157,7(1)
Fe/Mn – O(2) – Fe/Mn, град.	–	154,3(3)
<i>Магнитный момент</i>		
μ_z, μ_B	$\pm 2,89(2)$	–
<i>Факторы достоверности</i>		
R_p (%) / R_{wp} (%)	3,77/5,00	4,25/5,69
R_{Bragg} (%)	6,44	10,7
Магнитный R-фактор	3,54	–
χ^2	3,15	4,17

На рис. 3 представлены полевые зависимости намагниченности для составов $x = 0,05$; $0,17$ и $0,20$. Из рисунка видно, что состав $x = 0,05$ в отсутствие поля является полностью антиферромагнитным, т. е. отсутствует спонтанная намагниченность ионов. Однако в интервале полей $5\text{--}10 \text{ Тл}$ наблюдается размытый по полю магнитный переход в состояние с большей намагниченностью. Увеличение магнитного момента при переходе близко к $0,2 \text{ emu/g}$, что коррелирует с данными по измерению намагниченности BiFeO_3 в импульсных магнитных полях [5; 6]. Данный переход связан с разрушением циклоидальной магнитной структуры и образованием однородной слабоферромагнитной структуры с небольшим скосом магнитных подрешеток [5; 6]. Этот магнитный переход исчезает в составе $x = 0,1$. В этом составе появляется остаточная намагниченность (приблизительно $0,025 \text{ emu/g}$), что обусловлено разрушением магнитной циклоиды в отсутствие внешнего магнитного поля. Магнитный гистерезис в высоких магнитных полях может быть обусловлен гигантской магнитной анизотропией, возникающей вследствие конкуренции взаимодействий на локальном уровне. С возрастанием содержания кальция и марганца спонтанный магнитный момент возрастает и достигает значения $0,07 \text{ emu/g}$ в полярном

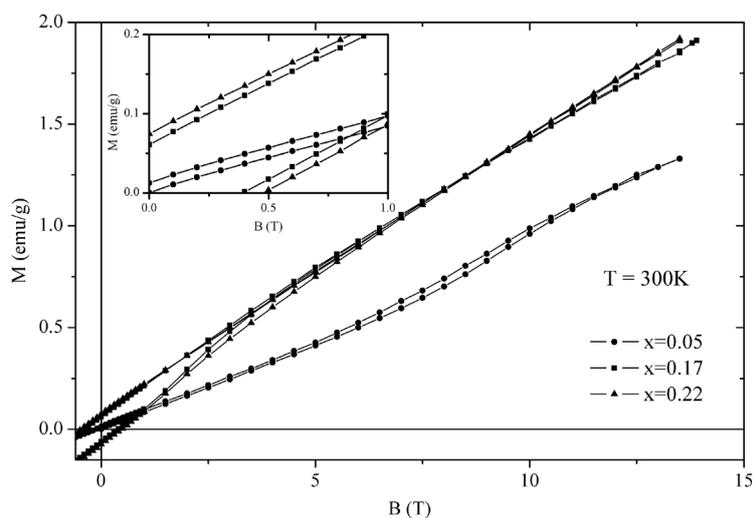


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05; 0,17; 0,22$) при комнатной температуре. На вставке показано изменение намагниченности в слабых полях

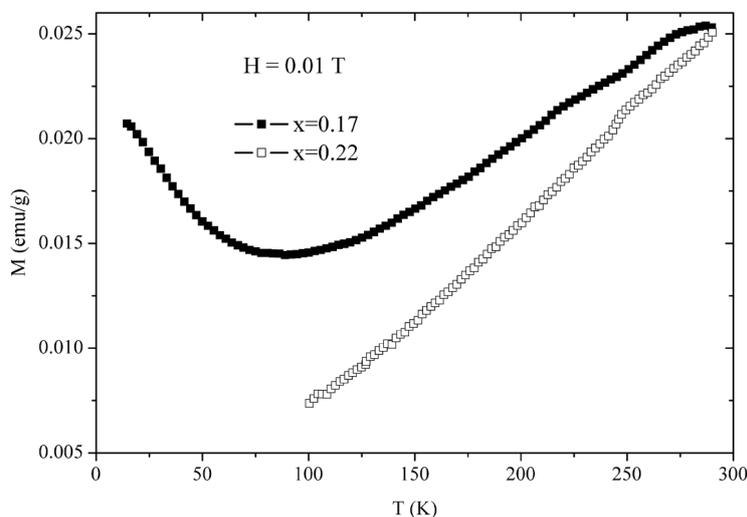


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0,17$ и $0,22$), измеренные в поле $0,01$ Тл

ромбоэдрическом составе $x = 0,17$ (рис. 3). Переход в неполярную орторомбическую фазу не меняет поведения спонтанной намагниченности и магнитного гистерезиса (рис. 3). Обе пространственные группы R3c и Pnma разрешают слабый ферромагнетизм. Однако предполагается, что магнитоэлектрические взаимодействия в сегнетоэлектрической фазе должны быть велики [1]. Поэтому можно сделать вывод, что магнитоэлектрические взаимодействия слабо влияют на спонтанную намагниченность вблизи морфотропной фазовой границы $x = 0,19$.

Спонтанная намагниченность аномально увеличивается с ростом температуры (рис. 4) как для ромбоэдрической, так и для орторомбической фаз. Это означает, что слабоферромагнитное состояние связано с константами магнитной анизотропии, которые резко меняются при понижении температуры. Подобный переход антиферромагнетик–слабый ферромагнетик наблюдался в ортоферритах [11]. По-видимому, вследствие этого перехода спонтанная намагниченность значительно меньше $0,25$ emu/g, что ожидалось для слабоферромагнитного состояния.

Заключение. Проведено исследование кристаллической и магнитной структур мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Определены температурные и концентрационные границы появления полярной ромбоэдрической (R3c) и неполярной орторомбической (Pnma) фаз. Показано, что эти

твердые растворы при $x \geq 0,1$ являются слабоферромагнитными и претерпевают переход в состояние близкое к антиферромагнитному при понижении температуры. Переход из полярного в неполярное состояние слабо влияет на спонтанную намагниченность.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Т15Д-004).

Список использованной литературы

1. *Catalan, G.* Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 2463–2485.
2. *Fiebig, M.* Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 38. – P. 123–155.
3. Isothermal structural transitions, magnetization and large piezoelectric response in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ perovskites / I. O. Troyanchuk [et. al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 054109–054115.
4. *Sosnowska, I.* Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite / I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – Vol. 15. – P. 4835–4846.
5. Нарушенная четность относительно инверсии пространства и времени и магнитоэлектрические взаимодействия в антиферромагнетиках / А. М. Кадомцева [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2004. – Т. 79, вып. 11. – С. 705–716.
6. *Tokunaga, M.* High-field study of multiferroic BiFeO_3 / M. Tokunaga, M. Azuma, Y. Shimakawa // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2010. – Vol. 200. – P. 012206–012212.
7. *Wojdel, J. C.* Ab Initio Indications for Giant Magnetoelectric Effects Driven by Structural Softness / J. C. Wojdel, J. Iniguez // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105, N 3. – P. 037208–037212.
8. Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO_3 / И. О. Троянчук [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 89, вып. 4. – С. 204–208.
9. Structural transformations and magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ (Ln = La, Nd, Eu) multiferroics / I. O. Troyanchuk [et al.] // *Phys. Status Solidi B.* – 2009. – Vol. 246. – P. 1901–1907.
10. Change in periodicity of the incommensurate magnetic order towards commensurate order in bismuth ferrite lead titanate / T. Stevenson [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – Vol. 322, N 22. – P. L64–L67.
11. *Гуденаф, Д.* Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. – М., 1968.

Поступило 25.01.2016

УДК 539.12

Е. М. ОВСИЮК

НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЕ ОПИСАНИЕ ДЛЯ ВЕКТОРНОЙ ЧАСТИЦЫ В РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ ВСЕЛЕННОЙ ДЕ СИТТЕРА

(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)

Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина, Мозырь, Беларусь
e.ovsiyuk@mail.ru

В расширяющемся пространстве–времени де Ситтера частица со спином 1 исследована в нерелятивистском приближении Паули. После разделения переменных в релятивистском уравнении Даффина–Кеммера–Петье в системе из 10 уравнений по переменным (t, r) выполнена процедура нерелятивистского приближения, в результате задача сведена к трем зацепляющимся дифференциальным уравнениям второго порядка. Требования диагонализации оператора пространственной четности позволяют разбить систему на $(1 + 2)$ уравнений. Полученные уравнения четвертого порядка решаются с помощью метода факторизации, что позволяет свести задачу к анализу уравнений второго порядка. Таким способом уравнение Паули для частицы со спином 1 в расширяющейся Вселенной де Ситтера решено точно: получены три серии состояний и соответствующие им правила квантования спектрального параметра.

Ключевые слова расширяющаяся Вселенная де Ситтера, частица со спином 1, нерелятивистское приближение Паули.

Е. М. OVSIYUK

NON-RELATIVISTIC DESCRIPTION FOR A SPIN 1 PARTICLE IN EXPANDING DE SITTER UNIVERSE

Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin, Mozyr, Belarus
e.ovsiyuk@mail.ru

For expanding de Sitter space-time, a spin 1 particle is investigated in the non-relativistic Pauli approximation. After separation of the variables in the relativistic Duffin–Kemmer–Petiau equation, the procedure of non-relativistic approach is performed for the system of 10 equations in the variables (t, r) . As a result, the problem reduces to three second-order related differential equations. Requirement of diagonalization of the parity operator allows the system to be split into $(1 + 2)$ subsystems. The fourth-order equations obtained are solved with the help of the factorization method, which permits the problem to be reduced to the analysis of second-order equations. In this way, the Pauli equation for a spin 1 particle in the expanding De Sitter universe is solved exactly: three series of states and the relevant rules of quantization of the spectral parameter are obtained.

Keywords: expanding de Sitter universe, particle with spin 1, non-relativistic Pauli approximation.

Известно [1; 2], что в космологических моделях Робертсона–Уолкера в релятивистском уравнении Даффина–Кеммера для поля со спином 1 можно осуществить переход к нерелятивистскому описанию, получив при этом уравнение типа Паули для частицы со спином 1, учитывающее нестационарность модели пространства. В настоящей работе этот вопрос исследуется более детально для случая расширяющейся модели де Ситтера. Построены точные решения уравнения Паули для векторной частицы в этом пространстве–времени.

Исходим из ранее найденной [3] релятивистской системы уравнений для 10 функций $f_A(t, r)$ (используем обозначение $\nu = \sqrt{j(j+1)/2}$):

$$M \cosh t f_1 + \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{\tan r} \right) f_6 + \frac{\nu}{\sin r} (f_5 + f_7) = 0,$$

$$\begin{aligned}
& -\cosh t \left(\frac{\partial}{\partial t} f_5 + Mf_2 \right) - 2 \sinh t f_3 + i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) f_8 + \frac{iv}{\sin r} f_9 = 0, \\
& -\cosh t \left(\frac{\partial}{\partial t} f_6 + Mf_3 \right) - 2 \sinh t f_6 + \frac{v}{\sin r} (-f_8 + f_{10}) = 0, \\
& -\cosh t \left(\frac{\partial}{\partial t} f_7 + Mf_4 \right) - 2 \sinh t f_7 - i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) f_{10} - \frac{iv}{\sin r} f_9 = 0, \\
& \cosh t \left(\frac{\partial}{\partial t} f_2 - Mf_5 \right) + \sinh t f_2 + \frac{v}{\sin r} f_1 = 0, \\
& \cosh t \left(\frac{\partial}{\partial t} f_3 - Mf_6 \right) - \frac{\partial}{\partial r} f_1 + \sinh t f_3 = 0, \\
& \cosh t \left(\frac{\partial}{\partial t} f_4 - Mf_7 \right) + \sinh t f_4 + \frac{v}{\sin r} f_1 = 0, \\
& -M \cosh t f_8 - i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) f_2 - \frac{iv}{\sin r} f_3 = 0, \\
& -M \cosh t f_9 + \frac{iv}{\sin r} (f_2 - f_4) = 0, \\
& -M \cosh t f_{10} + i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) f_4 + \frac{iv}{\sin r} f_3 = 0.
\end{aligned}$$

Уравнения, не содержащие дифференцирования по времени, позволяют исключить динамические переменные; также перейдем к более симметричным:

$$f_2, f_3, f_4 \rightarrow \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \quad f_5, f_6, f_7 \rightarrow E_1, E_2, E_3.$$

В результате получаем (группируем уравнения по парам)

$$\begin{aligned}
& -\left(\frac{\partial}{\partial t} + 2 \tanh t \right) M E_1 - M^2 \Phi_1 + \\
& \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) \Phi_1 + \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) \frac{v}{\sin r} \Phi_2 \right] - \frac{1}{\cosh^2 t} \frac{v^2}{\sin^2 r} (\Phi_1 - \Phi_3) = 0, \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t \right) M \Phi_1 - M^2 E_1 - \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\frac{v}{\sin r} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{\tan r} \right) E_2 + \frac{v^2}{\sin^2 r} (E_1 + E_3) \right] \right] = 0; \\
& -\left(\frac{\partial}{\partial t} + 2 \tanh t \right) M E_2 - M^2 \Phi_2 - \\
& \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\frac{v}{\sin r} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) (\Phi_1 + \Phi_3) + \frac{2v^2}{\sin^2 r} \Phi_2 \right] = 0, \\
& \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t \right) M \Phi_2 - M^2 E_2 + \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{\tan r} \right) E_2 + \frac{\partial}{\partial r} \frac{v}{\sin r} (E_1 + E_3) \right] \right] = 0; \\
& -\left(\frac{\partial}{\partial t} + 2 \tanh t \right) M E_3 - M^2 \Phi_3 + \\
& \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) \Phi_3 + \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tan r} \right) \frac{v}{\sin r} \Phi_2 \right] + \frac{1}{\cosh^2 t} \frac{v^2}{\sin^2 r} (\Phi_1 - \Phi_3) = 0,
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t\right)M\Phi_3 - M^2E_3 - \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\frac{v}{\sin r} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{\tan r}\right)E_2 + \frac{v^2}{\sin^2 r}(E_1 + E_3) \right] = 0.$$

Выделим энергию покоя формальной заменой

$$\frac{\partial}{\partial t} \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} - iM\right);$$

кроме того, выделим во всех 6 функциях множитель $(\cosh t)^{-1}$; выполним также операции по упрощению уравнений. В результате находим

$$\begin{aligned} & -\left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t - iM\right)ME_1 - M^2\Phi_1 + \\ & \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1\right)\Phi_1 + \frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} \Phi_2 - \frac{v^2}{\sin^2 r}(\Phi_1 - \Phi_3) \right] = 0, \\ & \left(\frac{\partial}{\partial t} - iM\right)M\Phi_1 - M^2E_1 - \\ & \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2v \cos r}{\sin^2 r}\right)E_2 + \frac{v^2}{\sin^2 r}(E_1 + E_3) \right] = 0; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & -\left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t - iM\right)ME_2 - M^2\Phi_2 - \\ & \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{v \cos r}{\sin^2 r}\right)(\Phi_1 + \Phi_3) + \frac{2v^2}{\sin^2 r} \Phi_2 \right] = 0, \\ & \left(\frac{\partial}{\partial t} - iM\right)M\Phi_2 - M^2E_2 + \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{\sin^2 r}\right)E_2 + \right. \\ & \left. \left(\frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{v \cos r}{\sin^2 r}\right)(E_1 + E_3) \right] = 0; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & -\left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t - iM\right)ME_3 - M^2\Phi_3 + \\ & \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1\right)\Phi_3 + \frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} \Phi_2 + \frac{v^2}{\sin^2 r}(\Phi_1 - \Phi_3) \right] = 0, \\ & \left(\frac{\partial}{\partial t} - iM\right)M\Phi_3 - M^2E_3 - \\ & \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2v \cos r}{\sin^2 r}\right)E_2 + \frac{v^2}{\sin^2 r}(E_1 + E_3) \right] = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Вводим большие и малые компоненты

$$\Phi_1 = (\Psi_1 + \psi_1), \quad E_1 = -i(\Psi_1 - \psi_1),$$

$$\Phi_2 = (\Psi_2 + \psi_2), \quad E_2 = -i(\Psi_2 - \psi_2),$$

$$\Phi_3 = (\Psi_3 + \psi_3), \quad E_3 = -i(\Psi_3 - \psi_3).$$

Рассматриваем пару уравнений (1):

$$\begin{aligned}
& i \left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t \right) M(\Psi_1 - \psi_1) - 2M^2 \psi_1 + \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) (\Psi_1 + \psi_1) + \right. \\
& \quad \left. \frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} (\Psi_2 + \psi_2) - \frac{v^2}{\sin^2 r} (\Psi_1 + \psi_1 - \Psi_3 - \psi_3) \right] = 0, \\
& -i \frac{\partial}{\partial t} M(\Psi_1 + \psi_1) - 2M^2 \psi_1 + \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \right) (\Psi_2 - \psi_2) + \right. \\
& \quad \left. \frac{v^2}{\sin^2 r} (\Psi_1 - \psi_1 + \Psi_3 - \psi_3) \right] = 0.
\end{aligned}$$

Вычитаем из первого уравнения второе (учитываем, что ψ_j – малые компоненты в сравнении с Ψ_j , поэтому в линейных комбинациях с числовыми коэффициентами $a\Psi_j + b\psi_j$ всегда можно пренебрегать малой компонентой ψ_j):

$$\begin{aligned}
& 2Mi \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \tanh t \right) \Psi_1 + \\
& \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_1 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 \right] = 0. \tag{4}
\end{aligned}$$

Уравнение (4) содержит только большие компоненты – рассматриваем его как одно из уравнений в приближении Паули. Удобнее сразу же рассмотреть третью пару уравнений (3). Переходим в ней к большим и малым компонентам:

$$\begin{aligned}
& iM \left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t \right) (\Psi_3 - \psi_3) - 2M^2 \psi_3 + \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) (\Psi_3 + \psi_3) + \right. \\
& \quad \left. \frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} (\Psi_2 + \psi_2) + \frac{v^2}{\sin^2 r} (\Psi_1 + \psi_1 - \Psi_3 - \psi_3) \right] = 0, \\
& -iM \frac{\partial}{\partial t} (\Psi_3 + \psi_3) - 2M^2 \psi_3 + \\
& \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \right) (\Psi_2 - \psi_2) + \frac{v^2}{\sin^2 r} (\Psi_1 - \psi_1 + \Psi_3 - \psi_3) \right] = 0.
\end{aligned}$$

Вычитаем из первого уравнения второе

$$\begin{aligned}
& 2iM \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \tanh t \right) \Psi_3 + \\
& \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_3 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 \right] = 0. \tag{5}
\end{aligned}$$

Уравнение (5) содержит только большие компоненты. Наконец, рассматриваем пару уравнений (2); она дает

$$iM \left(\frac{\partial}{\partial t} + \tanh t \right) (\Psi_2 - \psi_2) - 2M^2 \psi_2 - \frac{1}{\cosh^2 t} \times$$

$$\left[\left(\frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{v \cos r}{\sin^2 r} \right) (\Psi_1 + \psi_1 + \Psi_3 + \psi_3) + \frac{2v^2}{\sin^2 r} (\Psi_2 + \psi_2) \right] = 0,$$

$$-iM \frac{\partial}{\partial t} (\Psi_2 + \psi_2) - 2M^2 \psi_2 - \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{\sin^2 r} \right) \times \right.$$

$$\left. (\Psi_2 - \psi_2) + \left(\frac{v}{\sin r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{v \cos r}{\sin^2 r} \right) (\Psi_1 - \psi_1 + \Psi_3 - \psi_3) \right] = 0.$$

Вычитаем из первого уравнения второе

$$2iM \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \tanh t \right) \Psi_2 + \frac{1}{\cosh^2 t} \times$$

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{\sin^2 r} - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_2 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} (\Psi_1 + \Psi_3) \right] = 0.$$

Это уравнение является третьим в системе уравнений Паули.

Соберем вместе три уравнения для больших компонент в нерелятивистском приближении (учтем вынесенный ранее множитель $\cosh^{-1} t$)

$$i \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{3}{2} \tanh t \right) \Psi_1 = -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_1 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 \right],$$

$$i \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{3}{2} \tanh t \right) \Psi_3 = -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_3 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 \right],$$

$$i \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{3}{2} \tanh t \right) \Psi_2 = -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{\sin^2 r} - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_2 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} (\Psi_1 + \Psi_3) \right].$$

В полученной системе уравнений учтем следствия диагонализации оператора пространственной инверсии:

$$P = (-1)^{j+1}, \quad \Psi_2 = 0, \quad \Psi_3 = -\Psi_1; \quad P = (-1)^j, \quad \Psi_3 = +\Psi_1.$$

Для состояний с четностью

$$P = (-1)^{j+1}, \quad \Psi_2 = 0, \quad \Psi_3 = -\Psi_1$$

получаем одно уравнение для одной функции Ψ_1 (с учетом условия связи $\Psi_3 = -\Psi_1$):

$$i \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{3}{2} \tanh t \right) \Psi_1 = -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_1.$$

Для состояний с четностью $P = (-1)^j$, $\Psi_3 = +\Psi_1$ получаем систему из двух уравнений:

$$i \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{3}{2} \tanh t \right) \Psi_1 = -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_1 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 \right],$$

$$i \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{3}{2} \tanh t \right) \Psi_2 = -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{\sin^2 r} - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_2 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} 2\Psi_1 \right].$$

В полученных уравнениях удобно выделить простой временной множитель:

$$\Psi_j \Rightarrow \frac{1}{\cosh^{3/2} t} \Psi_j;$$

таким способом придаем уравнениям более простой вид:

$$P = (-1)^{j+1}, i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1 = -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_1; \quad (6)$$

$$P = (-1)^j,$$

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1 &= -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_1 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 \right], \\ i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_2 &= -\frac{1}{2M} \frac{1}{\cosh^2 t} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{\sin^2 r} - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_2 - \frac{4v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_1 \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

В уравнениях (6) и (7) разделяем зависимость от временной и радиальных переменных подстановками $\Psi_1(t, r) = f(t)f_1(r)$, $\Psi_2(t, r) = f(t)f_2(r)$:

$$\frac{d}{dt} \ln f = -\frac{iE}{\cosh^2 t} \Rightarrow f(t) = e^{-iE \tanh t}.$$

Решения радиального уравнения, следующего из уравнения (6), строятся в гипергеометрических функциях (решения этого типа уравнений будут приведены ниже; это уравнение также решено в [4]). Анализ радиальной системы, вытекающей из (7),

$$\begin{aligned} \sin^2 r \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{d}{dr} - \frac{2v^2}{\sin^2 r} + 2ME \right) f_1 &= (1 - \cos^2 r) f_1 + 2v \cos r f_2, \\ \sin^2 r \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{d}{dr} - \frac{2v^2}{\sin^2 r} + 2ME \right) f_2 &= 4v \cos r f_1 + 2 f_2 \end{aligned}$$

представляет более сложную задачу. В этих двух уравнениях перейдем к переменной $x = \cos^2 r$:

$$\begin{aligned} \left[(1-x)4x \frac{d^2}{dx^2} + 2(1-4x) \frac{d}{dx} - 1 - \frac{2v^2}{1-x} + 2M\varepsilon \right] f_1 - \frac{2v\sqrt{x}}{1-x} f_2 &= 0, \\ \left[(1-x)4x \frac{d^2}{dx^2} + 2(1-4x) \frac{d}{dx} - \frac{2}{1-x} - \frac{2v^2}{1-x} + 2M\varepsilon \right] f_2 - \frac{4v\sqrt{x}}{1-x} f_1 &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Из (8) получим уравнения четвертого порядка для функций f_1 и f_2 :

$$\begin{aligned} x^2 \frac{d^4 f_1}{dx^4} + \left[9x + 7 - \frac{7}{1-x} \right] \frac{d^3 f_1}{dx^3} + \left[19 - M\varepsilon + \frac{M\varepsilon + v^2 - 29}{1-x} + \frac{39 - 4v^2}{4(1-x)^2} \right] \frac{d^2 f_1}{dx^2} + \\ \left[\frac{1}{4x} + \frac{5M\varepsilon - 16}{2(1-x)} - \frac{10M\varepsilon + 6v^2 - 41}{4(1-x)^2} + \frac{3v^2 - 3}{2(1-x)^3} \right] \frac{df_1}{dx} + \\ \left[\frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 1}{8x} + \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 1}{8(1-x)} + \frac{(2M\varepsilon - 1)^2 - 4v^2}{16(1-x)^2} - \right. \\ \left. \frac{(2M\varepsilon - 1)(v^2 - 1)}{4(1-x)^3} + \frac{v^2(v^2 - 1)}{4(1-x)^4} \right] f_1 = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
& x^2 \frac{d^4 f_2}{dx^4} + \left[9x + 7 - \frac{7}{1-x} \right] \frac{d^3 f_2}{dx^3} + \left[19 - M\varepsilon + \frac{M\varepsilon + v^2 - 29}{1-x} + \frac{39 - 4v^2}{4(1-x)^2} \right] \frac{d^2 f_2}{dx^2} + \\
& \left[\frac{1}{4x} + \frac{10M\varepsilon - 31}{4(1-x)} - \frac{10M\varepsilon + 6v^2 - 41}{4(1-x)^2} + \frac{3v^2 - 3}{2(1-x)^3} \right] \frac{df_2}{dx} + \\
& \left[\frac{M\varepsilon - v^2 - 1}{4x} + \frac{M\varepsilon - v^2 - 1}{4(1-x)} + \frac{M\varepsilon(M\varepsilon - 1) - v^2 - 1}{4(1-x)^2} - \right. \\
& \left. \frac{(2M\varepsilon - 1)(v^2 - 1)}{4(1-x)^3} + \frac{v^2(v^2 - 1)}{4(1-x)^4} \right] f_2 = 0. \tag{10}
\end{aligned}$$

Для решения уравнений (9) и (10) будем использовать метод факторизации, представив операторы четвертого порядка в виде произведения операторов второго порядка:

$$\begin{aligned}
\hat{\Psi}_1 f_1(x) &= \hat{A}\hat{B}f_1(x) = 0, \quad \text{пусть} \quad \hat{B}f_1(x) = 0, \\
\hat{\Psi}_2 f_2(x) &= \hat{C}\hat{D}f_2(x) = 0, \quad \text{пусть} \quad \hat{D}f_2(x) = 0.
\end{aligned}$$

Сначала факторизуем оператор $\hat{\Psi}_1$:

$$\begin{aligned}
\hat{\Psi}_1 &= \left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{P_0}{x} + \frac{P_1}{1-x} \right) \frac{d}{dx} + \left(\frac{Q_0}{x} + \frac{Q_1}{1-x} + \frac{Q_2}{(1-x)^2} \right) \right] \times \\
& \left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{S_0}{x} + \frac{S_1}{1-x} \right) \frac{d}{dx} + \left(\frac{T_0}{x} + \frac{T_1}{1-x} + \frac{T_2}{(1-x)^2} \right) \right],
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
P_0 &= \frac{3}{2}, \quad P_1 = -\frac{9}{2}, \quad S_0 = \frac{1}{2}, \quad S_1 = -\frac{5}{2}, \\
Q_0 &= \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 13}{4}, \quad Q_1 = \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 13}{4}, \quad Q_2 = \frac{6 - v^2}{2}, \\
T_0 &= \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 1}{4}, \quad T_1 = \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 1}{4}, \quad T_2 = \frac{1 - v^2}{2}.
\end{aligned}$$

Таким образом, подкласс решений уравнения 4-го порядка (9) может быть построен так:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{3}{2x} - \frac{9}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 13}{4x} + \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 13}{4(1-x)} + \frac{6 - v^2}{2(1-x)^2} \right] f(x) = 0,$$

где

$$f(x) = \left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{1}{2x} - \frac{5}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 1}{4x} + \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 1}{4(1-x)} + \frac{1 - v^2}{2(1-x)^2} \right] f_1(x) = 0.$$

Рассмотрим уравнение

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{1}{2x} - \frac{5}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 1}{4x} + \frac{2M\varepsilon - 2v^2 - 1}{4(1-x)} + \frac{1 - v^2}{2(1-x)^2} \right] f_1(x) = 0.$$

Введем подстановку $f_1(x) = x^A(1-x)^B F_1(x)$:

$$x(1-x) \frac{d^2 F_1}{dx^2} + \left[\frac{1}{2} + 2A - (2A + 2B + 3)x \right] \frac{dF_1}{dx} +$$

$$\left[\frac{M\varepsilon}{2} - \frac{(2A+2B+1)(2A+2B+3)}{4} + \frac{A(2A-1)}{2x} - \frac{v^2 - (1+B)(1+2B)}{2(1-x)} \right] F_1 = 0.$$

При A, B , выбранных согласно

$$A = 0, \frac{1}{2}, \quad B = -\frac{3}{4} \pm \frac{1}{4} \sqrt{8v^2 + 1} = -\frac{3}{4} \pm \frac{2j+1}{4},$$

последнее уравнение упрощается

$$x(1-x) \frac{d^2 F_1}{dx^2} + \left[\frac{1}{2} + 2A - (2A+2B+3)x \right] \frac{dF_1}{dx} - \left[-\frac{M\varepsilon}{2} + \frac{(2A+2B+1)(2A+2B+3)}{4} \right] F_1 = 0$$

и является уравнением гипергеометрического типа с параметрами

$$\alpha = A+B+1 - \frac{1}{2} \sqrt{2M\varepsilon+1}, \quad \beta = A+B+1 + \frac{1}{2} \sqrt{2M\varepsilon+1}, \quad \gamma = \frac{1}{2} + 2A.$$

Чтобы решения были конечными в точках $r=0, \pi$, нужно требовать положительности параметра B . Есть два разных решения.

$$\text{I.} \quad A=0, \quad B = \frac{j-1}{2}, \quad f_1^{\text{I}} = (1-x)^{(j-1)/2} F \left(\frac{j+1-\sqrt{2M\varepsilon+1}}{2}, \frac{j+1+\sqrt{2M\varepsilon+1}}{2}, \frac{1}{2}, x \right);$$

условие квантования $\alpha = -n$ дает

$$\text{I.} \quad 2M\varepsilon+1 = (2n+j+1)^2. \quad (11)$$

Для второго класса решений имеем:

$$\text{II.} \quad A = \frac{1}{2}, \quad B = \frac{j-1}{2}, \quad f_1^{\text{II}} = \sqrt{x}(1-x)^{(j-1)/2} F \left(\frac{j+2-\sqrt{2M\varepsilon+1}}{2}, \frac{j+2+\sqrt{2M\varepsilon+1}}{2}, \frac{3}{2}, x \right);$$

условие квантования $\alpha = -n$ дает

$$\text{II.} \quad 2M\varepsilon+1 = (2n+j+2)^2. \quad (12)$$

Теперь факторизуем оператор $\hat{\Psi}_2$:

$$\hat{\Psi}_2 = \left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{p_0}{x} + \frac{p_1}{1-x} \right) \frac{d}{dx} + \left(\frac{q_0}{x} + \frac{q_1}{1-x} + \frac{q_2}{(1-x)^2} \right) \right] \times \\ \left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{s_0}{x} + \frac{s_1}{1-x} \right) \frac{d}{dx} + \left(\frac{t_0}{x} + \frac{t_1}{1-x} + \frac{t_2}{(1-x)^2} \right) \right],$$

где

$$p_0 = \frac{3}{2}, \quad p_1 = -\frac{9}{2}, \quad s_0 = \frac{1}{2}, \quad s_1 = -\frac{5}{2}, \\ q_0 = \frac{M\varepsilon - v^2 - 6}{2}, \quad q_1 = \frac{M\varepsilon - v^2 - 6}{2}, \quad q_2 = \frac{6 - v^2}{2}, \\ t_0 = \frac{M\varepsilon - v^2 - 1}{2}, \quad t_1 = \frac{M\varepsilon - v^2 - 1}{2}, \quad t_2 = \frac{1 - v^2}{2}.$$

Таким образом, подкласс решений уравнения 4-го порядка (10) может быть построен так:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{3}{2x} - \frac{9}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{M\varepsilon - v^2 - 6}{2x} + \frac{M\varepsilon - v^2 - 6}{2(1-x)} + \frac{6 - v^2}{2(1-x)^2} \right] g(x) = 0,$$

где

$$g(x) = \left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{1}{2x} - \frac{5}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{M\varepsilon - v^2 - 1}{2x} + \frac{M\varepsilon - v^2 - 1}{2(1-x)} + \frac{1 - v^2}{2(1-x)^2} \right] f_2(x).$$

Рассмотрим уравнение

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{1}{2x} - \frac{5}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{M\varepsilon - v^2 - 1}{2x} + \frac{M\varepsilon - v^2 - 1}{2(1-x)} + \frac{1 - v^2}{2(1-x)^2} \right] f_2(x) = 0.$$

Получим решение уравнения (12) в гипергеометрических функциях. Для этого введем подстановку $f_2(x) = x^a(1-x)^b F_2(x)$. При a, b , выбранных согласно

$$a = 0, \frac{1}{2}, \quad b = -\frac{3}{4} \pm \frac{1}{4} \sqrt{8v^2 + 1} = -\frac{3}{4} \pm \frac{2j+1}{4},$$

для $F_2(x)$ имеем уравнение гипергеометрического типа с параметрами

$$\alpha' = a + b + 1 - \frac{1}{2} \sqrt{2M\varepsilon}, \quad \beta' = a + b + 1 + \frac{1}{2} \sqrt{2M\varepsilon}, \quad \gamma' = \frac{1}{2} + 2a.$$

Чтобы решения были конечными в точках $r=0, \pi$, нужно требовать положительности параметра b . Есть два разных решения:

$$\text{III. } a = 0, \quad b = \frac{j-1}{2}, \quad f_2^{\text{III}} = (1-x)^{(j-1)/2} F\left(\frac{j+1-\sqrt{2M\varepsilon}}{2}, \frac{j+1+\sqrt{2M\varepsilon}}{2}, \frac{1}{2}, x\right),$$

условие квантования $\alpha' = -n$ дает:

$$\text{III. } \quad 2M\varepsilon = (2n + j + 1)^2. \quad (13)$$

И решения еще одного типа

$$\text{IV. } \quad a = \frac{1}{2}, \quad b = \frac{j-1}{2}, \quad f_2^{\text{IV}} = \sqrt{x}(1-x)^{(j-1)/2} F\left(\frac{j+2-\sqrt{2M\varepsilon}}{2}, \frac{j+2+\sqrt{2M\varepsilon}}{2}, \frac{3}{2}, x\right),$$

условие квантования $\alpha' = -n$ дает

$$\text{IV. } \quad 2M\varepsilon = (2n + j + 2)^2. \quad (14)$$

Таким образом, построены четыре типа решений: (11)–(14). Спектры I и III совпадают, аналогично совпадают спектры II и IV. Это означает, что речь идет об одних и тех же квантовых состояниях. Их внешне разное описание связано с использованием в качестве основной разных функций: f_1 и f_2 .

Результаты работы могут быть обобщены и на случай осциллирующей модели де Ситтера.

Список использованной литературы

1. Duffin–Kemmer–Petiau formalism reexamined: non-relativistic approximation for spin 0 and spin 1 particles in a Riemannian space-time / A. A. Bogush [et al.] // *Annales de la Fondation Louis de Broglie*. – 2007. – Vol. 32, N 2–3. – P. 355–381.
2. Редьков, В. М. Поля частиц в римановом пространстве и группа Лоренца / В. М. Редьков. – Минск: Белорусская наука, 2009. – 495 с.
3. Квантовая механика в космологических моделях де Ситтера / О. В. Веко [и др.]. – Минск: Белорусская наука, 2016. – 560 с.
4. Redkov, V. M. Quantum mechanics in spaces of constant curvature / V. M. Redkov, E. M. Ovsyuk. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2012. – 434 p.

Поступило в редакцию 24.02.2016

ХИМИЯ

УДК 541.64:544.72.023.2

Л. П. КРУЛЬ¹, Г. В. БУТОВСКАЯ², О. В. ШАХНО¹, А. А. РОГАЧЕВ³,
член-корреспондент А. В. РОГАЧЕВ⁴, Д. В. ТАПАЛЬСКИЙ⁵,
Е. Д. СКАКОВСКИЙ⁶, Л. Ю. ТЫЧИНСКАЯ⁶

**МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЛАКТИДНЫХ ПОКРЫТИЙ
ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
krul@bsu.by; shahno1990@mail.ru

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь
galina_butovskaya@mail.ru

³Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь
rogachev78@mail.ru

⁴Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь
priem.kom@gsu.by

⁵Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Беларусь
tapalskiy@gmail.com

⁶Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
spektr@ifoch.bas-net.by; sed@ifoch.bas-net.by

Методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и поляриметрии установлено, что при формировании тонких пленок поли-L-лактида путем осаждения из активной газовой фазы происходит деструкция исходного полимера до крупных фрагментов с сохранением полимерного состояния вещества. Одновременно конфигурационные превращения макромолекулы приводят к увеличению содержания в ней D-звеньев с 4 до 12 мол. %, в результате чего исходный аморфно-кристаллический полимер превращается в аморфный. Переход поли-L-лактида в тонкопленочное состояние сопровождается изменением не только фазового, но и релаксационного состояния полимера, что является дополнительной причиной ускорения высвобождения из пленки биоцидных добавок.

Ключевые слова: полилактид, активная газовая фаза, тонкие пленки, осаждение, деструкция.

L. P. KRUL¹, G. V. BUTOVSKAYA², O. V. SHAKHNO¹, A. A. ROGACHEV³, A. V. ROGACHEV⁴,
D. V. TAPALSKI⁵, E. D. SKAKOVSKI⁶, L. Yu. TYCHINSKAYA⁶

MECHANISM OF FORMATION OF POLYLACTIDE COATINGS FROM THE ACTIVE GAS PHASE

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus
krul@bsu.by; shahno1990@mail.ru

²Institute for Physico-Chemical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus
galina_butovskaya@mail.ru

³Belarusian State University of Transport, Gomel, Belarus
rogachev78@mail.ru

⁴Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
priem.kom@gsu.by

⁵Gomel State Medical University, Gomel, Belarus
tapalskiy@gmail.com

⁶Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
spektr@ifoch.bas-net.by; sed@ifoch.bas-net.by

The mechanism of deposition of a poly-L-lactide film from the active gas phase has been shown to be associated with destructing a macromolecule into large fragments rather than with depolymerizing a poly-L-lactide film to a monomer followed by its polycondensation on substrate. The transformation of the initial polymer powder into a thin film under the great energetic effect is accompanied by decreasing the molecule mass, while the D-isomer content increases from 4 to 12 %. In so doing, not only the phase state of the polymer changes from semi-crystalline to amorphous one, but the poly-L-lactide relaxation state is transformed from glass to rubber one; these changes could promote an accelerated release of different biocide additives from the film.

Keywords: polylactide, active gas phase, thin films, deposition, degradation.

Введение. Одним из наиболее эффективных современных методов получения тонкопленочных наноразмерных полимерных покрытий на различных подложках является их нанесение из активной газовой фазы, генерируемой в вакууме путем высокоэнергетического воздействия на исходный полимер, в частности, в процессе обработки его порошка пучком электронов [1–3]. Конечным результатом такого воздействия оказывается осаждение тонкой полимерной пленки на подложке.

Механизмы образования полимерных покрытий из активной газовой фазы с использованием полимеров различной химической природы детально не установлены. Обычно считают, что процесс формирования покрытия включает ряд стадий: 1) генерация активной газовой фазы, которая начинается с высокоэнергетического воздействия на полимерную мишень; 2) перенос летучих частиц из зоны генерации до поверхности подложки; 3) осаждение, предполагающее взаимодействие частиц с поверхностью с образованием покрытия [3].

Наименее изученными до настоящего времени остаются химические аспекты формирования тонких пленок. Предполагается, что определяющую роль при переводе облучаемого полимера в газовую фазу играют процессы деструкции макромолекул, сопровождающиеся образованием мономера, а при осаждении – процессы полимеризации образовавшегося мономера на твердой поверхности [4]. Однако даже для таких хорошо изученных крупнотоннажных полимеров, как полиэтилен, политетрафторэтилен и т. п., экспериментальные данные по изменению молекулярных характеристик полимеров при получении из них тонких полимерных пленок из активной газовой фазы практически отсутствуют. С учетом того, что формирование полимерных пленок при высокоэнергетическом воздействии осуществляется не при атмосферном давлении, а в вакууме допускается возможность и непосредственного переноса макромолекул от мишени к подложке [5]. Стоит также упомянуть, что переход полимера с относительно невысокой молекулярной массой (до 10^5 г/моль) в газовую фазу наблюдался ранее при сверхкритических условиях [6].

Значительный научный и практический интерес представляет формирование из активной газовой фазы покрытий на основе биodeградируемых полилактидов (ПЛ). Так, использование кристаллизующегося поли-*L*-лактида (П-*L*-Л) в качестве компонента композиционного антибактериального покрытия медицинских металлических имплантатов временного действия, нанесенного на их поверхность из активной газовой фазы, способствует ускорению высвобождения биоцидных добавок из полимерной пленки, что повышает эффективность их терапевтического действия [7].

Механизм переноса П-*L*-Л, определяющий особенности структуры и транспортных свойств образующегося покрытия, до последнего времени оставался практически не изученным. Известно, что ПЛ относятся к полимерам, преимущественно деструктирующим в поле ионизирующих излучений [8]. Однако глубина протекания деструкции при формировании покрытия из активной газовой фазы под действием электронного пучка остается невыясненной. Неизвестно, ограничивается ли процесс распадом полимерных цепей на достаточно крупные фрагменты, в которых полимерное состояние вещества сохраняется, или же деструкция доходит до олигомеров или даже до мономера, а полимер в процессе формирования покрытия синтезируется путем соединения низкомолекулярных продуктов распада макромолекул. Отсутствуют также экспериментальные данные относительно конфигурационных превращений макромолекул, приводящих к увеличению содержания *D*-звеньев, которые в принципе возможны при высокоэнергетическом воздействии на П-*L*-Л [9].

Цель работы – установление наиболее вероятного механизма формирования полилактидного покрытия из активной газовой фазы.

Материалы и методы исследования. Основным объектом исследования явился промышленный П-*L*-Л марки 4042D фирмы Nature Works LLC (США). Кроме того, использовали П-*L*-Л, отличающийся от него среднечисловой молекулярной массой $\langle M_n \rangle$ и содержанием *L*- и *D*-звеньев в макромолекулах [10], а также *L*-лактид фирмы Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Осаждение пленок из активной газовой фазы, образованной продуктами электронно-лучевого диспергирования порошков исследуемых П-*L*-Л и *L*-лактида, проводили в вакуумной

установке ВУ-2М. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевой прожектор с катодом прямого накала, позволяющий формировать пучки с плотностью тока $I = 50\text{--}150 \text{ А/м}^2$, энергией частиц $E = 0,1\text{--}2,5 \text{ кэВ}$, площадью пятна $S = (1\text{--}5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере равнялось $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Расстояние от электронной пушки до мишени составляло 200 мм, а от мишени до подложки – 150 мм. В качестве материала подложки при получении образцов для атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовали пластины монокристалла кремния.

Характеристики молекулярной структуры П-*L*-Л ($\langle M_n \rangle$ и содержание *L*- и *D*-звеньев в макромолекулах) определяли как в исходном полимере, так и в покрытии, которое было механически отделено от подложки.

Величину $\langle M_n \rangle$ находили методом спектроскопии ЯМР ^1H , содержание *L*- и *D*-звеньев в макромолекулах – методом поляриметрии. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов ПЛ в дейтерохлороформе (CDCl_3) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker-500 с рабочими частотами 500 и 125,8 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Химические сдвиги δ в спектрах ^{13}C измерялись с использованием в качестве репера сигнала растворителя ($\delta = 77,23 \text{ м. д.}$), в ^1H -спектрах – примеси в дейтерированном растворителе (CHCl_3 , $\delta = 7,27 \text{ м. д.}$). Запись спектров ЯМР ^{13}C проводили в количественном режиме с учетом времени спин-решеточной релаксации и применением импульсной последовательности Inverse gated. Для ЯМР ^1H использовали 30-градусный импульс. Образцы готовили путем растворения 50 мг вещества в 0,5 мл CDCl_3 . Из спектров ЯМР ^1H определяли интегральные интенсивности сигналов, соответствующие протону метинной группы основной цепи (I_o) – $\delta = 5,15 \text{ м. д.}$ и метинному протону концевой группы (I_k) – $\delta = 4,35 \text{ м. д.}$ Величину $\langle M_n \rangle$ рассчитывали по уравнению

$$\langle M_n \rangle = I_o / I_k \cdot M_{зв},$$

где $M_{зв}$ – молекулярная масса мономерного звена, равная 72 г/моль.

Угол оптического вращения и удельное оптическое вращение растворов полимеров в хлороформе определяли при температуре 25 °С на автоматическом поляриметре АТАГО АР-300 в ячейке длиной 100 мм при 589,3 нм. Содержание *D*-звеньев (x_D , %) в ПЛ вычисляли по уравнению

$$x_D, \% = \frac{([\alpha]_{\text{ПЛ}} - [\alpha]_{\text{П-Л-Л}})}{2[\alpha]_{\text{П-Л-Л}}} \times 100 \%,$$

где $[\alpha]_{\text{ПЛ}}$ и $[\alpha]_{\text{П-Л-Л}}$ – удельное оптическое вращение исследуемого образца ПЛ и П-*L*-Л, не содержащего *D*-звеньев соответственно.

Среднюю температуру плавления ПЛ $\langle T_{\text{пл}} \rangle$ определяли из термограмм, записанных в воздушной атмосфере на приборе NETZSCH STA 449С (режим ДСК, скорость нагрева 5 °С/мин, интервал температур 30–500 °С).

Морфологию поверхности пленок П-*L*-Л изучали с помощью мультимодового сканирующего микроскопа Solver PRO фирмы NT-MDT (Россия) в полуконтактном режиме. В качестве зонда применяли кремниевый кантилевер серии NSG 10 с силовой постоянной 11,5 Н/м и радиусом при вершине, меньшим 10 нм. Частота сканирования составляла 3 Гц.

Характеристики исходных полимеров приведены в таблице.

Характеристики исследованных полимеров

Полимер	$\langle M_n \rangle \cdot 10^{-3}$, г/моль	x_D , %	$\langle T_{\text{пл}} \rangle$, °С
П- <i>L</i> -Л 4042D	96	4+1	157,0
П- <i>L</i> -Л*	6,1	6+1	134,4

Примечание. * – синтезирован по известной методике из *L*-лактоида, полученного микробиологическим способом [10].

Результаты и их обсуждение. Воздействие пучка электронов на порошок П-*L*-Л марки 4042D приводит к формированию на подложке тонкопленочного покрытия, толщина которого в зависимости от условий получения изменяется от 100 до 700 нм. АСМ-изображение поверхности

пленки (рис. 1) свидетельствует о том, что покрытие, сформировавшееся при нанесении ПЛ из активной газовой фазы, действительно является сплошным, а не островковым.

Отметим, что сплошное покрытие из промышленного высокомолекулярного П-*L*-Л марки 4042D удалось получить только в узком диапазоне энергетических параметров электронного пучка. Однако при использовании в качестве мишени низкомолекулярного П-*L*-Л ($\langle M_n \rangle = 6,1 \cdot 10^3$ г/моль) указанный диапазон становится существенно более широким. Следовательно, низкомолекулярный ПЛ оказывается в большей степени пригодным для получения полилактидных покрытий, чем высокомолекулярный. По-видимому, это связано с тем, что из него легче формируются фрагменты цепей, длина которых является оптимальной с точки зрения возможности переноса на подложку с последующим формированием низкомолекулярного полимерного покрытия. Если же в качестве мишени используется мономер, из которого обычно синтезируется П-*L*-Л, а именно *L*-лактид, полилактидное покрытие на подложке вообще не образуется.

Сравнительное исследование молекулярно-массовых характеристик П-*L*-Л марки 4042D в исходном порошке и в пленках, полученных на твердых подложках, показало, что формирование покрытий из активной газовой фазы сопровождается существенным снижением величины средней длины макромолекул. Величина $\langle M_n \rangle$ в пленке, сформированной из активной газовой фазы при использовании в качестве мишени П-*L*-Л марки 4042D, составляет $1,5 \cdot 10^4$ г/моль, что почти в 6 раз ниже по сравнению с исходным порошком полимера (см. таблицу). Кривые молекулярно-массового распределения исходного полимера и полимера, нанесенного на подложку, нами пока не получены. Однако косвенно, на основании АСМ-изображений топографии поверхности полимерных пленок, нанесенных из активной газовой фазы и затем выдержанных в воде (рис. 2), можно утверждать, что при нанесении полилактидных покрытий из активной газовой фазы происходит и изменение кривой молекулярно-массового распределения.

На рис. 2 видно, что контакт полилактидного покрытия с водой сопровождается появлением в нем блистеров диаметром 300–600 нм и высотой до 100 нм, количество которых увеличивается со временем. Поскольку причиной появления блистеров является растворение в воде низкомолекулярных фракций полимера [11], полученные данные означают, что при нанесении ПЛ пленок из активной газовой фазы происходит не только снижение средней длины цепи исходного полимера, но и увеличение содержания низкомолекулярной фракции.

Сравнительное исследование исходного П-*L*-Л марки 4042D и ПЛ, осажденного из активной газовой фазы при использовании П-*L*-Л марки 4042D в качестве мишени, проведенное методом ЯМР ^{13}C (рис. 3), выявило различие в их стереосоставе.

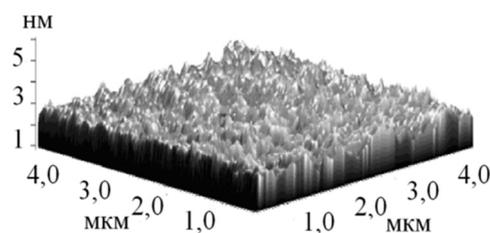


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности полилактидной пленки, полученной при осаждении из активной газовой фазы (мишень – П-*L*-Л марки 4042D)

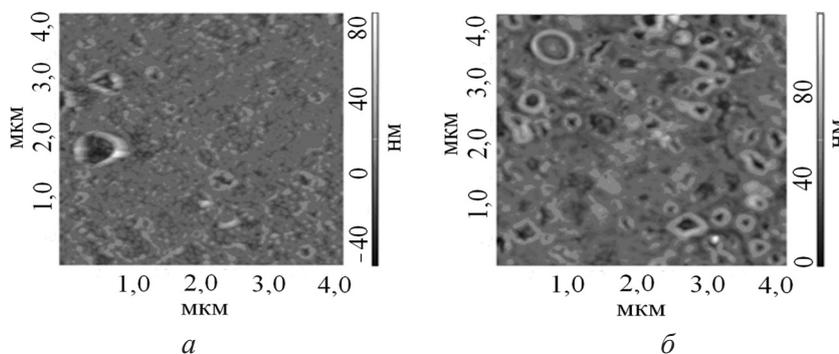


Рис. 2. АСМ-изображения топографии поверхности полимерных пленок, нанесенных из активной газовой фазы с использованием П-*L*-Л в качестве мишени с последующим выдерживанием в воде при комнатной температуре в течение 2 (а) и 24 (б) ч

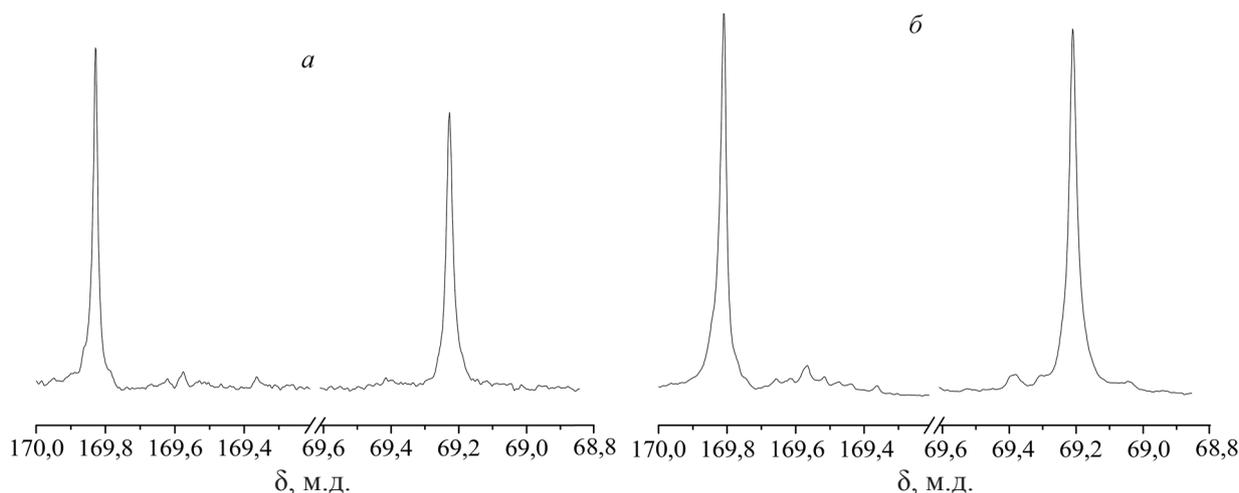


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C исходного П-Л-Л марки 4042D (а) и ПЛ, осажденного из активной газовой фазы (б)

В области химических сдвигов атома углерода карбоксильной группы (169,2–170,0 м. д.) как для исходного полимера, так и для полимера, нанесенного из активной газовой фазы, кроме сильного сигнала при 169,83 м. д., наблюдаются два слабых сигнала при 169,38 и 169,57 м. д. (присутствуют и другие сигналы, но с еще меньшей интенсивностью), причем для осажденного полимера интенсивность этих сигналов выше. В соответствии с [12], сильный сигнал при 169,83 м. д. относится к *iiii* последовательности *L*-звеньев макромолекулы; а слабые сигналы при 169,38 и 169,57 м. д. – соответственно к *isii* и к *iisii*, *sisii*, *sisis* последовательностям *L*- и *D*-звеньев. Однако из-за низкой интенсивности сигналов, относящихся к последовательностям *L*- и *D*-звеньев, количественно определить содержание различных стереозвеньев в макромолекулах по интенсивности сигналов в области химических сдвигов атома углерода карбоксильной группы не удалось. В то же время в области химических сдвигов атома углерода метиленовой группы (69,8–69,6 м. д.) спектры ЯМР ^{13}C исходного полимера и полимера, нанесенного из активной газовой фазы, существенно отличаются друг от друга. В спектре исходного П-Л-Л наблюдается сигнал при 69,20 м. д., относящийся к *iiii* последовательности *L*-звеньев. В спектре ПЛ, полученного из активной газовой фазы, кроме этого сигнала видны также слабые сигналы при 69,40, 69,31 и 69,04 м. д., обусловленные последовательностями, которые содержат *D*-звенья. Увеличение интенсивности сигналов дополнительных последовательностей можно объяснить возрастанием содержания *D*-звеньев в полимере, осажденном из активной газовой фазы.

Содержание *D*-звеньев в исходном П-Л-Л марки 4042D, а также в полученном из активной газовой фазы покрытии на его основе было найдено методом поляриметрии. В макромолекулах исходного П-Л-Л оно составило 4 ± 1 мол. % *D*-звеньев. При осаждении полимера из активной газовой фазы содержание *D*-звеньев увеличивается до 12 ± 1 мол. %.

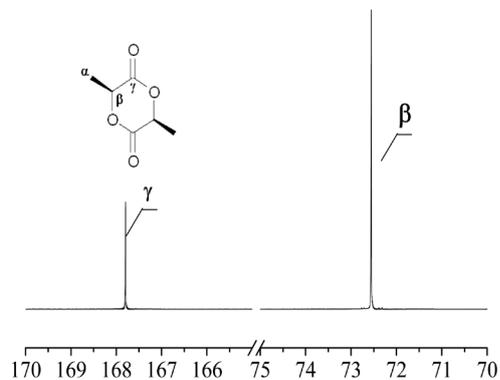


Рис. 4. Фрагменты спектра ЯМР ^{13}C *L*-лактида

Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C позволяют также утверждать, что ни в исходном П-Л-Л марки 4042D, ни в покрытии на его основе, полученном из активной газовой фазы, мономер не содержится. Это следует из отсутствия сигналов при 72,56 и 167,80 м. д., характерных для *L*-лактида (рис. 4).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полилактидные покрытия на твердой подложке легко образуются, если в качестве мишени используется не мономер, а готовый полимер, причем при одинаковых энергетических параметрах электронного пучка формирование покрытия из низкомолекулярного ($\langle M_n \rangle = 6,1 \cdot 10^3$ г/моль) полимера протекает

эффективнее, чем из высокомолекулярного ($\langle M_n \rangle = 9,6 \cdot 10^4$ г/моль). Высокомолекулярный П-*L*-Л при этом подвергается деструкции, которая, однако, не доходит до мономера, а ограничивается появлением растворимой в воде низкомолекулярной фракции. Наряду с деструкцией в макромолекулах высокомолекулярного П-*L*-Л увеличивается содержание *D*-звеньев (с 4 до 12 мол. %), что приводит к повышению доли последовательностей, содержащих *D*-звенья.

Расширение молекулярно-массового распределения П-*L*-Л и, особенно, увеличение содержания *D*-звеньев в макромолекуле с 4 до 12 мол. %, происходящее при формировании тонких пленок методом осаждения из активной газовой фазы, приводит к изменению фазового состояния пленок, а именно к их необратимой аморфизации [13], поскольку П-*L*-Л, содержащий более 10 мол. % *D*-звеньев, не способен к кристаллизации [12]. Следовательно, обнаруженная ранее аморфность структуры тонких пленок П-*L*-Л, формируемых из активной газовой фазы, является следствием химических изменений в молекулярной структуре полимера, происходящих под комбинированным тепловым и высокоэнергетическим воздействием потока ускоренных электронов. Определяющую роль играет переход от упорядоченной цепи П-*L*-Л к неупорядоченной конфигурации цепи ПЛ, содержащего больше *D*-звеньев.

Принципиально важным для понимания механизма процесса формирования полилактидного покрытия из активной газовой фазы является изучение процессов, происходящих с исходным порошком полимера при действии на него пучка электронов в условиях низкого давления в системе. Поскольку экспериментально доказано, что при использовании в качестве мишени индивидуального *L*-лактида покрытие не образуется, маловероятным представляется механизм, связанный с деполимеризацией П-*L*-Л в газовой фазе до мономера под действием пучка электронов с последующей поликонденсацией *L*-лактида на подложке. Полученным экспериментальным данным удовлетворяет механизм осаждения полимерной пленки из активной газовой фазы, связанный не с деполимеризацией П-*L*-Л до мономера, а деструкцией до крупных фрагментов, в которых полимерное состояние вещества сохраняется. Сохранение полимерного состояния вещества в продуктах деструкции макромолекул П-*L*-Л следует из экспериментально определенной величины их $\langle M_n \rangle$, составляющей $1,5 \cdot 10^4$ г/моль. Ранее [15] было показано, что на термомеханических кривых продуктов деструкции ПЛ с $\langle M_n \rangle = 1,5 \cdot 10^4$ г/моль отчетливо проявляются переходы из стеклообразного релаксационного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее. Следовательно, материал образовавшегося покрытия является типичным полимером, а не олигомером. Возможность перехода в газовую фазу крупных фрагментов макромолекул ПЛ, образовавшихся в результате деструкции, инициированной высокоэнергетическим воздействием на полимер и высокой температурой, достигающей 1000 °С [3], обеспечивается тем, что их длина при условии низкого давления в системе допускает разрушение существующих между ними межмолекулярных связей без дополнительного разрыва химических связей в главной цепи макромолекулы.

Таким образом, полилактидное покрытие, полученное из активной газовой фазы при использовании в качестве мишени аморфно-кристаллического высокомолекулярного П-*L*-Л ($\langle M_n \rangle = 9,6 \cdot 10^4$ г/моль), представляет собой аморфный низкомолекулярный ($\langle M_n \rangle = 1,5 \cdot 10^4$ г/моль) полимер. Такой ПЛ при температуре, близкой к комнатной, должен находиться в высокоэластическом релаксационном состоянии [15]. Следовательно, переход П-*L*-Л в тонкопленочное состояние, который реализуется при получении покрытия из активной газовой фазы, сопровождается изменением не только фазового, но и релаксационного состояния полимера. Высокоэластичность ПЛ в образовавшемся покрытии может быть дополнительным фактором, который, наряду с аморфностью пленки, обуславливает ускорение высвобождения из нее биоцидных добавок.

Список использованной литературы

1. Ткачук, Б. В. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы / Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин. – М., 1977. – 216 с.
2. Красовский, А. М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме / А. М. Красовский, Е. М. Толстых. – Минск, 1989. – 181 с.
3. Рогачев, А. А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы / А. А. Рогачев. – М., 2014. – 287 с.

4. *Gritsenko, K. P.* Thin film deposition of polymers by vacuum degradation / K. P. Gritsenko, A. M. Krasovsky // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103, N 9. – P. 3607–3649.
5. *Файнштейн, А. И.* Формирование тонкопленочных покрытий из активной газовой фазы циклических полиолефинов / А. И. Файнштейн, А. И. Силантьев // *Высокомолек. соед. А.* – 1988. – Т. 30, № 4. – С. 834–838.
6. *Гумеров, Ф. М.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф. М. Гумеров, А. Н. Сабирзянов, Г. И. Гумерова. – Казань, 2007. – 336 с.
7. Новое антибактериальное покрытие на основе смеси полиуретана с поли-L-лактидом / Д. В. Тапальский [и др.] // *Докл. НАН Беларуси.* – 2013. – Т. 57, № 4. – С. 89–95.
8. *Malinowski, R.* Effects of electron radiation on properties of PLA / R. Malinowski, P. Rytlewski, M. Żenkiewicz // *Arch. Mater. Sci. Eng.* – 2011. – Vol. 49, N 1. – P. 25–32.
9. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly (lactic acid) / F. D. Kopinke [et al.] // *Polym. Degrad. Stab.* – 1996. – Vol. 53, N 3. – P. 329–342.
10. Молекулярная структура полимера L-молочной кислоты, полученной микробиологическим синтезом / Г. В. Бутовская [и др.] // *Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2015), 23–26 июня 2015 г. г. Гомель, Беларусь.* – Гомель, 2015. – С. 43.
11. *Sharp, J. S.* Swelling-induced morphology in ultrathin supported films of poly (d, l- lactide) / J. S. Sharp, R. A. L. Jones // *Phys. Rev. E.* – 2002. – Vol. 66, N 1. 011801. – DOI: 10.1103/PhysRevE.66.011801.
12. *Belleney, J.* Influence of the nature of the ligand on the microstructure of poly d, l-lactides prepared with organo-aluminum initiators / J. Belleney, M. Wisniewski, A. Le Borgne // *Eur. Polym. J.* – 2004. – Vol. 40. – P. 523–530.
13. Структура и свойства тонких пленок поли-L-лактида / Л. А. Марченко [и др.] // *Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.].* – Минск, 2014. – Вып. 10. – С. 247–261.
14. *Buchatip, S.* Synthesis and mechanical properties of poly (LLA-co-DLLA) copolymers / S. Buchatip, A. Petchsuk, K. Kongsuwan // *JOM.* – 2008. – Vol. 18. – P. 175–180.
15. *Круль, Л. П.* Структура и физико-химические свойства биодegradуемых материалов на основе полилактидов / Л. П. Круль, Д. А. Белов, Г. В. Бутовская // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр.* – 2011. – № 3. – С. 5–10.

Поступило в редакцию 02.11.2015

УДК 546.72+544.773.422+577.127:547.973

А. В. ПЕТКЕВИЧ¹, А. Н. ЕРЕМИН¹, академик В. Е. АГАБЕКОВ¹,
Т. В. СЕМАШКО², Р. В. МИХАЙЛОВА²

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ЖЕЛЕЗО И КАТИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь
m_a_w1987@mail.ru; yan47@mail.ru; sekretar@ichnm.basnet.by

²Институт микробиологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
microbio@mbio.bas-net.by

Чайный экстракт (ЧЭ) и пермеат культуральной жидкости (ПКЖ) *Penicillium adametzii* ЛФ F-2044.1 использованы в процессе получения железосодержащего нанокompозита ПВП-Fe-ПЭИ, включающего поливинилпирролидон (ПВП; 24 кДа) и полиэтиленимин (ПЭИ; 1800 Да). ЧЭ или ПКЖ добавляли в реакционный раствор, или же полученный золь ПВП-Fe-ПЭИ вводили в их среду. Композит ПВП-Fe-ПЭИ образуется в присутствии ЧЭ, в то время как ПКЖ связывает Fe³⁺, а не восстанавливает его. Нуль-валентное железо можно получить при уменьшении концентрации ПКЖ и увеличении концентрации NaBH₄. Композит ПВП-Fe-ПЭИ конъюгирован с периодат-окисленным декстраном T20.

Ключевые слова: наночастицы железа, синтез нанокompозитов, поливинилпирролидон, полиэтиленимин, чайный экстракт, пермеат культуральной жидкости.

A. V. PETKEVICH¹, A. N. ERYOMIN¹, V. E. AGABEKOV¹, T. V. SEMASHKO², R. V. MIKHAYILOVA²

FORMATION OF NANOCOMPOSITE, CONTAINING IRON AND CATIONIC POLYMERS

¹Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
m_a_w1987@mail.ru; yan47@mail.ru; sekretar@ichnm.basnet.by

²Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
microbio@mbio.bas-net.by

Tea extracts (TE) and permeate of culture liquid (PCL) of *Penicillium adametzii* LF F-2044.1 were used in forming of iron-containing nanocomposite PVP-Fe-PEI including polyvinylpyrrolidone (PVP; 24 kDa) and polyethyleneimine (PEI; 1800 Da). Either TE or PCL were added to the reaction mixture or PVP-Fe-PEI was introduced into TE or PCL. PVP-Fe-PEI composite is formed with TE. PCL was associated with Fe³⁺ but don't reduce its. Zero-valent iron can be produced in decreasing PCL concentration and increasing NaBH₄ concentration. PVP-Fe-PEI composite was conjugated to periodate-oxidized dextran T20.

Keywords: iron nanoparticles, nanocomposites synthesis, polyvinylpyrrolidone, polyethyleneimine, tea extract, permeate of the culture liquid.

Введение. В последнее время активно развиваются методы «зеленой химии» с целью получения металлических наночастиц (НЧ) золота, серебра, палладия, меди, железа, магнетита, оксидов цинка и индия [1–6]. Часто в синтезах применяют растительные экстракты (чая, дуба, граната, кофе, бананов, винограда и т. д.), так как известно [1], что они в наибольшей степени подходят для крупномасштабного биосинтеза НЧ, которые отличаются высокой стабильностью, разнообразием форм и размера. Скорость их синтеза выше, чем в случае использования продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. Показано [6], что экстракты дуба, граната и зеленого чая наиболее эффективны в методах «зеленой химии».

Нуль-валентные НЧ железа перспективны в качестве магнитных жидкостей, носителей информации и систем доставки лекарств, а также эффективны при очистке почв и грунтовых вод от органических и неорганических загрязнителей [4; 5; 7; 8]. НЧ железа, полученные в среде поли-

фенолов чая, даже при высокой концентрации (100 мг/мл) нетоксичны для человеческих кератиноцитов, в отличие от частиц, синтезированных с применением NaBH_4 [3]. Показано, что железо увеличивает антиоксидантную активность полифенолов зеленого чая, что позволяет при 40 °С восстанавливать окись графена [9].

Описан «зеленый» одностадийный синтез НЧ железа при комнатной температуре с использованием нитрата железа и полифенолов чая (*Camellia sinensis*), который не требует присутствия поверхностно-активных веществ и полимеров, используемых в качестве покрытий и/или восстанавливающих агентов [7]. Полученные НЧ железа имели зеленовато-черный цвет, что указывает на присутствие в образцах не только Fe^0 , но и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Показано, что НЧ железа, синтезированные в присутствии экстракта зеленого чая, содержат главным образом оксид и оксогидроксид железа [4]. Следовательно, растительные полифенолы, обеспечивая эффективный синтез НЧ железа, все же не могут полностью предотвратить их окисление. Поэтому остается актуальной разработка методов синтеза НЧ ноль-валентного железа, стабильных в водной среде.

Цель исследования – получение методом «зеленой химии» железосодержащего нанокompозита, включающего поликатионные полимеры.

Материалы и методы исследования. В работе применяли NaBH_4 (Carl Roth GmbH, Германия), (мета)NaIO₄ (Fluka, Швейцария), декстран Т20 (Ferak, Германия), поливинилпирролидон (ПВП; молекулярный вес 24 кДа; Sigma-Aldrich, США), полиэтиленимин (ПЭИ; 1800 Да; Aldrich, Германия). Остальные реактивы были производства «Реахим» (Россия).

Чайный экстракт (ЧЭ) получали из китайского чая зеленого, байхового «Принцесса Ява. Бест». К 50 мл дистиллированной воды, нагретой в кипящей водяной бане, добавляли 1,0 г сухого чая и выдерживали 2 мин. Экстракт осветляли центрифугированием при 5 °С и 5000 об/мин в течение 6 мин. В работе использовали свежеприготовленный экстракт.

Продуцент внеклеточной глюкозооксидазы мицелиальный гриб *Penicillium adametzii* ЛФ F2044.1 выращивали глубинно в колбах Эрленмейера (250 мл), содержащих 50 мл питательной среды, в течение 96 ч при 24–26 °С, перемешивая на качалке (180–200 об/мин). Питательная среда, pH 5,0, включала (мас. %): глюкоза – 6,0; KNO_3 – 0,8; KH_2PO_4 – 0,1; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,05; KCl – 0,05; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,00005; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,00017; экстракт солодовых ростков – 2,0. Посевным материалом служила водная суспензия $(4-6) \cdot 10^4$ спор/мл, полученная после выращивания гриба на агаризованной среде Чапека при 24–26 °С в течение 7 сут при плотности посева $(1,0-1,5) \cdot 10^6$ спор/мл. По окончании культивирования гриба удаляли его биомассу, а фильтрат культуральной жидкости пропускали через половолоконный мембранный разделительный элемент МПВЭ ПС-10М-0,2 (Беларусь) для получения концентрата ферментного препарата глюкозооксидазы и пермеата культуральной жидкости (ПКЖ).

Периодат-активированный декстран Т20 (102,2 мг) получали в водном растворе (20 мл) 50 мМ NaIO₄, который выдерживали 30 мин в темноте при комнатной температуре, а затем диализовали в дистиллированной воде (550 мл x5). Активированный декстран Т20 (Т20*) хранили при 6 °С.

Композит, включающий НЧ железа, ПВП и ПЭИ (ПВП-Fe-ПЭИ), синтезировали при 2–6 °С различными способами, отличающимися порядком смешивания компонентов реакционной среды (схемы 1–5). После добавления NaBH_4 реакционный раствор интенсивно перемешивали 20 с и образовавшийся золь выдерживали в ледяной бане 30 мин, а затем вносили аликвоту ЧЭ или ПКЖ, если это было предусмотрено схемой синтеза композита. Начальные концентрации компонентов в реакционной среде при получении ПВП-Fe-ПЭИ были равны: 0,03 мг/мл ПВП, 0,02 мг/мл ПЭИ, 10 мМ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 (или 60) мМ NaBH_4 .

Спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь). Дзета-потенциал и гидродинамический диаметр частиц определяли с помощью прибора Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания).

Результаты и их обсуждение. Сравнена эффективность получения композита ПВП-Fe-ПЭИ с добавкой ЧЭ. Способы отличаются порядком внесения ЧЭ в уже полученный золь композита (1) или же в среду его формирования (2):

- 1) $[\text{ПВП} + \text{ПЭИ} + \text{FeCl}_3] + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{ПВП-Fe-ПЭИ} + \text{ЧЭ}$;
- 2) $[\text{ЧЭ} + \text{ПВП} + \text{ПЭИ} + \text{FeCl}_3] + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{ПВП-Fe-ПЭИ}$.

Независимо от порядка смешивания компонентов реакционной среды с ЧЭ (способ 2), сразу же после добавки FeCl_3 образуется мелкодисперсный золь черного цвета. Последующее внесение аликвоты NaBH_4 инициирует лишь сильное вспенивание реакционной среды, но ее цвет не меняется. По-видимому, полифенолы чайного экстракта эффективно восстанавливают Fe^{3+} до Fe^0 , а NaBH_4 – окисленные полифенолы.

В спектре поглощения ЧЭ обнаруживаются два максимума при 273 и 320 нм (рис. 1, спектр 1). В золе композита ПВП-Fe-ПЭИ, полученного способом 1, длинноволновой максимум ЧЭ сдвигается к 317 нм при его разведении в 4,2 раза, а в случае разведения в 2,5 раза – до 303 нм (рис. 1, спектры 2 и 3). Сдвиг максимума поглощения экстракта к 303–304 нм обнаруживается и в случае композита ПВП-Fe-ПЭИ, сформированного способом 2. Скорее всего, эти изменения отражают связывание полифенолов экстракта с композитом.

Через трое суток хранения при $\sim 6^\circ\text{C}$ в образце, полученном способом 1 и содержащем более разведенный ЧЭ (в 4,2 раза), обнаруживается прозрачная надосадочная жидкость и черный осадок, не реагирующий на действие постоянного магнита (85 мТл). Однако со временем (через 7 сут) осадок начинает перемещаться в магнитном поле. В образце, содержащем большее количество ЧЭ (разведение в 2,5 раза), через трое суток в осадок выпадает лишь часть частиц. Следовательно, увеличение концентрации ЧЭ существенно повышает агрегативную устойчивость золя без видимого изменения его цвета. Однако частицы как в золе, так и в осадке не реагируют на магнитное воздействие.

Компоненты ЧЭ в реакционном растворе (способ 2) эффективно препятствуют агломерации композита ПВП-Fe-ПЭИ, и агрегативная устойчивость золя, образуемого в этих условиях, выше, чем в случае его получения способом 1. Сравнение показывает, что способ 2 является более эффективным, если ЧЭ добавлен в раствор, уже содержащий полимеры и FeCl_3 , так как ионы Fe^{3+} беспрепятственно связываются с полимерами и последующее внесение ЧЭ не влияет на эту связь. Полифенолы ЧЭ восстанавливают Fe^{3+} до Fe^0 , эффективно диспергируют композит ПВП-Fe-ПЭИ и обеспечивают его агрегативную устойчивость.

Раствор FeCl_3 в полимер-содержащей среде с ПКЖ имеет ярко-желтый цвет. Добавка аликвоты NaBH_4 (35 мМ) не влияет на окраску реакционного раствора и частицы в нем не обнаруживаются. Можно предположить, что Fe^{3+} образует комплексы с компонентами ПКЖ, но не восстанавливается ими до Fe^0 . Для того чтобы выяснить, возможно ли образование НЧ железа в присутствии ПКЖ, ее содержание уменьшили в 30 раз, а концентрацию NaBH_4 увеличили (35–257 мМ). Оказывается, что скорость образования НЧ железа зависит от количества NaBH_4 в реакционной среде: чем больше было восстановителя, тем быстрее формировался осадок ПВП-Fe-ПЭИ. Наибольший выход композита отмечен в среде, содержащей 60 мМ NaBH_4 .

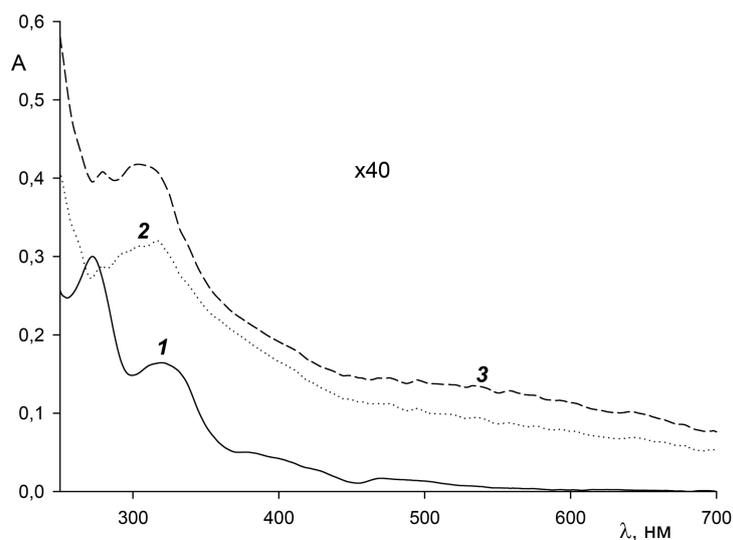


Рис. 1. Спектры поглощения ЧЭ (1), разведенного в 2 раза дистиллированной водой, и композита ПВП-Fe-ПЭИ (2, 3), сформированного способом 1 и содержащего ЧЭ в разведении 4,2 (2) и 2,5 (3) раза

Обнаружено, что избыток NaBH_4 эффективно защищает железную компоненту композита от окисления. Если композит получен в среде с 35 и 60 мМ NaBH_4 , то надосадочная жидкость имеет желтый цвет разной интенсивности, а в случае 120–257 мМ NaBH_4 – остается бесцветной. Очевидно, борная кислота, как продукт реакции



является эффективным ингибитором окисления НЧ железа. Борсодержащие ингибиторы коррозии железа отличаются высокой эффективностью и широким спектром действия по отношению к атмосферной, сероводородной, водно-солевой и атмосферной коррозии [10]. Скорее всего, H_3BO_3 образует в водной среде устойчивые аминокоборатные комплексы с ПВП и ПЭИ, которые формируют на поверхности НЧ железа защитное ферроаминокоборатное покрытие.

Для выяснения эффективности ПКЖ как диспергирующего агента, композит ПВП-Fe-ПЭИ формировали способом 3:



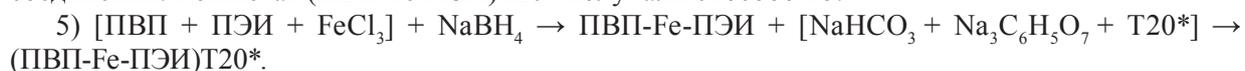
В этом случае 10 мМ FeCl_3 восстанавливали 35 мМ NaBH_4 в среде без ПКЖ, которую добавляли в уже сформированный золь до ее конечного разведения в 2,5 раза. В этих условиях осадок композита практически полностью растворяется, раствор приобретает серый цвет. После нескольких секунд УЗ обработки его цвет меняется на бледно-желтый. Следовательно, ПКЖ в разведении 2,5 раза эффективно разрушает агломераты ПВП-Fe-ПЭИ. Это облегчает доступ окислителей к ноль-валентному железу, которое быстро окисляется из-за низкой концентрации аминокоборатных комплексов.

Если ПКЖ, разведенный в 30 раз, присутствует в реакционной среде:



то он не мешает образованию композита. ПКЖ в этом разведении предотвращает агрегирование композита. Следовательно, ПКЖ можно использовать в качестве диспергирующего агента.

Композит ПВП-Fe-ПЭИ модифицировали периодат-окисленным декстраном T20 (T20*) с целью введения альдегидных групп, способных в слабощелочных условиях образовывать азометиновые связи с доступными NH_2 -группами как ПЭИ, так и других соединений. Конъюгат (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* можно использовать в процессах иммобилизации белков и биологически активных соединений. Конъюгат (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* получали способом 5:



Композит ПВП-Fe-ПЭИ после его образования центрифугировали (5 °С, 5000 об/мин, 4 мин), удаляли реакционную среду, осадок диспергировали в водном активационном растворе, содержащем 50 мМ NaHCO_3 , 1,0 мМ цитрат натрия и 0,03 мг/мл T20*. Через 2 ч удаляли активационный раствор, а конъюгат (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* диспергировали в ЧЭ, разведенном в 1,1–6,7 раз. В спектре поглощения конъюгата (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* в растворе ЧЭ (рис. 2, а, спектр 1), разведенном в 6,7 раз, отсутствуют максимумы при 273 и 320 нм, принадлежащие экстракту (рис. 1, спектр 1). Золь конъюгата не отличается агрегативной устойчивостью. В течение ночи в образце формируется коричневый осадок, а надосадочная жидкость разделяется на две части – верхнюю, прозрачную и нижнюю, мутно-желтую. Следовательно, при этом разведении ЧЭ не обеспечивается коллоидная стабильность золя и устойчивость конъюгата к окислению его железной компоненты. Наибольшую агрегативную устойчивость проявили образцы конъюгата (ПВП-Fe-ПЭИ)T20*, диспергированного в растворе ЧЭ, разведенного в 1,1 и 1,4 раза. Образцы имели черный цвет и не расслаивались при хранении. В их спектре (4 и 5) обнаруживаются максимумы при 295, 359–364 и 538 нм (рис. 2, а), которые отличаются положением и количеством от водного раствора ЧЭ (рис. 1, спектр 1). Спектральные изменения свидетельствуют о связывании полифенолов чая с конъюгатом (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* (рис. 2, б, кривая 2). Следует отметить, что конъюгат (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* во всех образцах не осаждается постоянным магнитом (85 мТл).

Гидродинамические характеристики композита ПВП-Fe-ПЭИ определяли в реакционной среде (РС), ЧЭ и ПКЖ (таблица). В РС композит ПВП-Fe-ПЭИ сильно агрегирован (таблица, система 1). При разведении золя агрегаты композита диссоциируют, образуя частицы с меньшим гидродинамическим диаметром (рис. 3, а, кривая 1, рис. 3, б).

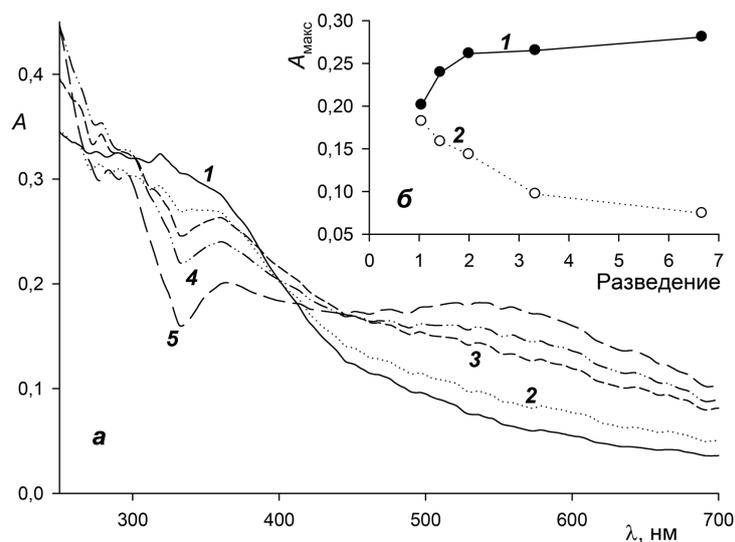


Рис. 2. Спектры поглощения (а) конъюгата (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* в водном растворе ЧЭ в разведении 6,7 (1), 3,3 (2), 2,0 (3), 1,4 (4), 1,1 (5) раза, и изменение интенсивности поглощения (б) при 363 (1) и 538 (2) нм в зависимости от степени разведения экстракта

Гидродинамические характеристики золя ПВП-Fe-ПЭИ в реакционной среде (РС), чайном экстракте (ЧЭ) и пермеате культуральной жидкости (ПКЖ)

Система	Способ получения золя/среда	Разведение золя	Диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал, мВ	Полидисперсность
1*	[ПВП + ПЭИ + FeCl ₃] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / РС	10	2936		0,097
		40	3465	7,8	0,872
		100	627	-8,7	0,890
2	[ПВП + ПЭИ + FeCl ₃ + ЧЭ] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / РС	10	2830		0,056
		40	1760	-21,2	0,717
		100	907	-22,0	0,831
3	[ПВП + ПЭИ + FeCl ₃ + ПКЖ] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / РС	10	1715		0,333
		40	1485	-32,1	0,045
		100	1435	-32,3	0,045
4	[Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + ПВП + ПЭИ + FeCl ₃] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / ЧЭ	10	504		0,662
		40	313	-52,7	0,557
		100	366	-34,8	0,573
5	[Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + ПВП + ПЭИ + FeCl ₃] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / ПКЖ	10	1056		0,232
		40	857	6,7	0,774
		100	524	3,9	0,678

Примечание. * – при синтезе ПВП-Fe-ПЭИ использован 35 мМ NaBH₄, в остальных случаях – 60 мМ.

В случае концентрированного золя эффективным диспергирующим агентом являются ЧЭ (таблица, система 2, рис. 3, а, кривая 2) и ПКЖ (таблица, система 3, рис. 3, а, кривая 3). Однако эти золи отличаются высокой полидисперсностью (рис. 4, а, кривые 1 и 3). При разбавлении золь (таблица, системы 2 и 3) ЧЭ и ПКЖ быстро теряют свою антиагрегативную активность из-за слишком большой степени разведения (рис. 4, а, кривые 2 и 4). В полной мере антиагрегативная эффективность ЧЭ и ПКЖ проявляется, если композит ПВП-Fe-ПЭИ перевести в их среду (таблица, системы 4 и 5, рис. 3, а, зависимости 4 и 5, рис. 4, б).

В разведенной реакционной среде, содержащей ЧЭ и ПКЖ, дзета-потенциал композита ПВП-Fe-ПЭИ является отрицательным (таблица, системы 2 и 3). Величина дзета-потенциала меньше, если в качестве добавки использован ЧЭ (таблица, система 2). Очевидно, в этих образцах (таблица, системы 2 и 3) в формировании потенциалоопределяющего слоя на поверхности

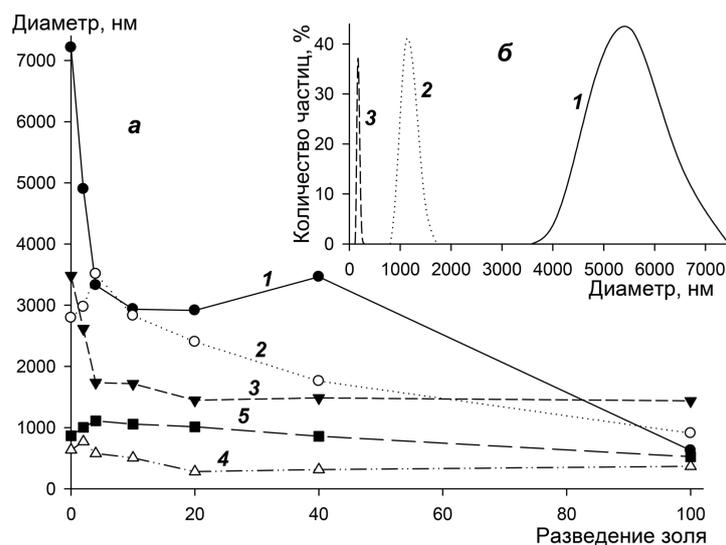


Рис. 3. Зависимости максимального гидродинамического диаметра композита ПВП-Fe-ПЭИ от степени разведения его золя, полученного в системе (см. таблица) 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5); кривые распределения количества частиц (б) композита ПВП-Fe-ПЭИ (таблица, система 1) в зависимости от диаметра в концентрированном золе (1), разведенном в 40 (2) и 100 (3) раз

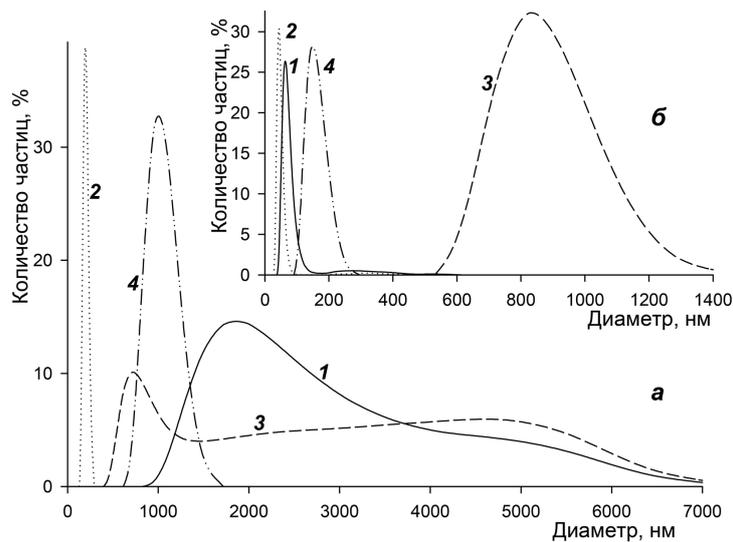


Рис. 4. Кривые распределения количества частиц композита ПВП-Fe-ПЭИ в зависимости от его гидродинамического диаметра: 1 и 3 – концентрированный золь, 2 и 4 – золь, разбавленный дистиллированной водой в 100 раз. Композит получен (таблица): системы 2, 3 (а) и 4, 5 (б)

агрегатов ПВП-Fe-ПЭИ участвуют катионные фрагменты полимеров и Na^+ , а противоионного – OH^- , Cl^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ и анионные компоненты ПКЖ. Проводимость золя ПВП-Fe-ПЭИ в ЧЭ меньше, чем в ПКЖ. Следовательно, ЧЭ имеет низкую концентрацию ионных продуктов. Композит ПВП-Fe-ПЭИ, полученный в среде с меньшим содержанием NaBH_4 (таблица, система 1) или переведенный в ПКЖ (система 5), отличается малой величиной дзета-потенциала, а следовательно, низкой агрегативной устойчивостью. В то же время композит ПВП-Fe-ПЭИ в ЧЭ характеризуется наибольшей отрицательной величиной дзета-потенциала (таблица, система 4) и минимальной проводимостью золя, а следовательно, его высокой агрегативной устойчивостью.

Разведение золя ПВП-Fe-ПЭИ (таблица, системы 2 и 3) не изменяет величину дзета-потенциала, следовательно, в этих условиях десорбция потенциалопределяющих ионов с поверхности дисперсной фазы является минимальной. Значительное уменьшение дзета-потенциала наблю-

дается при разведении золя ПВП-Fe-ПЭИ, сформированного в среде с цитратом натрия и переведенного в ЧЭ (таблица, система 4) или ПКЖ (система 5), что указывает на непрочное связывание потенциалопределяющих ионов с частицами композита. Однако в основе механизма изменения величины и знака дзета-потенциала при разведении золя может быть разная степень прочности агрегатов ПВП-Fe-ПЭИ, содержащих частицы внутри и на поверхности агрегата с разными поверхностными характеристиками. Это предположение является наиболее вероятным для композита ПВП-Fe-ПЭИ в РС без добавок (таблица, система 1), так как в этом случае наблюдаются наиболее существенные изменения агрегатов при разведении, приводящие к перезарядке поверхности частиц.

Заключение. Таким образом, ЧЭ является эффективным восстановителем Fe^{3+} (способ 2), не требующим наличия $NaBH_4$ в реакционной среде, но последний может восстанавливать окисленные компоненты экстракта, а образующаяся H_3BO_3 (реакция 1) ингибировать окисление НЧ железа. Так как композит ПВП-Fe-ПЭИ, полученный в присутствии ЧЭ, не реагирует на воздействие постоянного магнита (85 мТл), можно предположить, что образуются малоразмерные НЧ железа, прочно связанные с ПВП и ПЭИ. Эти полимеры и компоненты ЧЭ образуют вокруг НЧ железа изоляционный слой, который препятствует как дипольному взаимодействию частиц, так и агломерации композита ПВП-Fe-ПЭИ, что уменьшает его чувствительность к магнитному воздействию. ЧЭ можно использовать не только в процессе формирования ПВП-Fe-ПЭИ (способ 2; таблица, система 2), но и в качестве среды для солиubilизации как самого композита (таблица, система 4), так и его конъюгата с периодат-активированным декстраном Т20 (способ 5).

В отличие от ЧЭ, компоненты ПКЖ эффективно связывают катионы Fe^{3+} , но не восстанавливают их. Для получения ноль-валентного железа в присутствии разведенной в 30 раз ПКЖ, необходима примерно в 2 раза большая концентрация $NaBH_4$, чем в случае формирования ПВП-Fe-ПЭИ без добавки пермеата. Большого расхода $NaBH_4$ можно избежать, если ПКЖ добавлять к уже готовому золю ПВП-Fe-ПЭИ. В этом случае ПКЖ эффективно разрушает агломераты ПВП-Fe-ПЭИ, проявляя себя как активный диспергирующий агент.

Из сравнения гидродинамических характеристик композита можно заключить, что наиболее эффективными являются системы 3 и 4 (таблица). Очевидно, можно сочетать диспергирующую способность ПКЖ в среде формирования ПВП-Fe-ПЭИ и ЧЭ при хранении композита и/или его конъюгатов.

Список использованной литературы

1. *Iravani, S.* Green synthesis of metal nanoparticles using plants / S. Iravani // Green Chem. – 2011. – Vol. 13, N 8. – P. 2638–2650.
2. The greener synthesis of nanoparticles / O. V. Kharissova [et al.] // Trends in Biotechnology. – 2013. – Vol. 31, N 4. – P. 240–248.
3. *In vitro* biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols / M. N. Nadagouda [et al.] // Green Chem. – 2010. – Vol. 12, N 1. – P. 114–122.
4. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes / T. Shahwana [et al.] // Chemical Engineering J. – 2011. – Vol. 172, N 1. – P. 258–266.
5. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen / S. Machado [et al.] // Science of the Total Environment. – 2013. – Vol. 461–462. – P. 323–329.
6. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts / S. Machado [et al.] // Science of the Total Environment. – 2013. – Vol. 445–446. – P. 1–8.
7. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols / G. E. Hoag [et al.] // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19, N 45. – P. 8671–8677.
8. *Li, X.-Q.* Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects / X.-Q. Li, D. W. Elliott, W.-X. Zhang // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2006. – Vol. 31, N 4. – P. 111–122.
9. Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide / O. Akhavan [et al.] // Carbon. – 2012. – Vol. 50, N 8. – P. 3015–3025.
10. *Левашова, В. И.* Обзор ингибиторов коррозии на основе борорганических соединений / В. И. Левашова, И. В. Янгирова, Е. В. Казакова // Современные проблемы науки и образования. Технические науки. – 2014. – № 6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.science-education.ru/120-15408.

Поступило в редакцию 21.10.2015

УДК 547.788+547.1'13

Член-корреспондент В. И. ПОТКИН¹, А. В. КЛЕЦКОВ¹, Е. В. ЛИДЕР²,
Л. Г. ЛАВРЕНОВА², Р. М. ЗОЛОТАРЬ³

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА И БРОМИДА МЕДИ(II) С 4,5-ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛ-*N*-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-3-КАРБОКСАМИДОМ

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
potkin@ifoch.bas-net.by; avkletskov@gmail.com

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
lialider@ngs.ru; ludm@niic.nsc.ru

³Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
zoloto_@tut.by

Разработаны методики синтеза комплексов галогенидов меди(II) с 4,5-дихлоризотиазол-*N*-(2-гидроксиэтил)-3-карбоксамидом (L) состава $[CuLHal_2]_n$, где Hal = Cl⁻, Br⁻. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что лиганд координируется к атомам меди(II) тридентатно атомом азота гетероцикла и двумя экзоциклическими атомами кислорода, с образованием полимерных цепочек. Комплекс бромида меди проявил синергический эффект в композициях с инсектицидами Кербер и Витан.

Ключевые слова: изотиазол, амид, комплексы галогенидов меди(II), рентгеноструктурный анализ, биологическая активность.

V. I. POTKIN¹, A. V. KLETSKOV¹, E. V. LIDER², L. G. LAVRENOVA², R. M. ZOLOTAR³

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEXES OF COPPER(II) CHLORIDE AND BROMIDE WITH 4,5-DICHLOROISOTHIAZOLE-*N*-(2-HYDROXYETHYL)-3-CARBOXAMIDE

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
potkin@ifoch.bas-net.by; avkletskov@gmail.com

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
lialider@ngs.ru; ludm@niic.nsc.ru

³Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
zoloto_@tut.by

Copper(II) chloride and bromide complexes with 4,5-dihlorizotiazol-*N*-(2-hydroxyethyl)-3-carboxamide (L) with the compositions $[CuLHal_2]_n$, where Hal = Cl⁻, Br⁻, are synthesized. The X-ray analysis revealed that the ligand is coordinated to the copper(II) atoms tridentate by the nitrogen atom of the heterocycle and two exocyclic oxygen atoms to form polymer chains. The copper bromide complex showed a synergistic effect in the compositions of insecticides Kerber and Vitan.

Keywords: isothiazole, amide, copper(II) halide complexes, X-ray structure analysis, biological activity.

Производные изотиазола обладают широким спектром биологической активности [1]. На основе этих соединений разработаны эффективные лекарственные средства и агрохимические препараты, нашедшие практическое применение в медицине и сельском хозяйстве, что стимулирует активные исследования по синтезу их новых представителей и изучению их биологического действия [2–5]. Комплексы переходных металлов также относятся к числу перспективных биологически активных веществ, интерес к которым постоянно растет [6; 7].

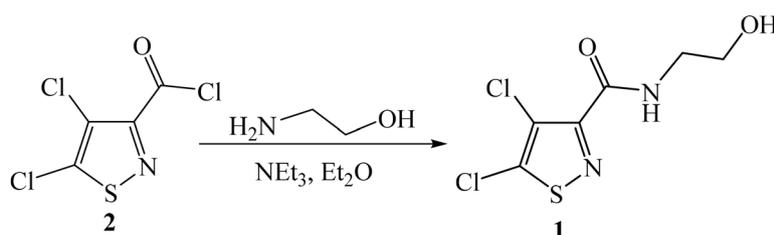
Сведения о металлокомплексах с изотиазольными лигандами впервые появились в печати в 1971 г. [8], однако за прошедшие 45 лет по этой тематике было опубликовано лишь 14 статей, причем структура синтезированных комплексов устанавливалась преимущественно косвенными методами, а их свойства вообще не изучались за исключением работ авторов данной публикации [9; 10].

Ранее нами было показано, что производные изотиазола могут проявлять эффект синергизма в бинарных смесях с инсектицидами в отношении колорадского жука и блох – переносчиков

опасных инфекций [11; 12]. Потенцирующий эффект в композициях с неоникотиноидным инсектицидом Кербер был обнаружен и для комплексов 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксамидов с галогенидами меди(II) [13], хотя известно, что ионы меди дезактивируют инсектициды за счет комплексообразования [14].

Цель работы – получение комплексов хлорида и бромидов меди(II) с 4,5-дихлор-*N*-(2-гидроксиэтил)изотиазол-3-карбоксамидом **1** и оценка их потенцирующего действия в бинарных смесях с инсектицидами на примере комплекса бромидов меди. Выбор амида **1** в качестве лиганда обусловлен наличием в его молекуле полярного гидрофильного этоксифрагмента, что отличает его от ранее изученного 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоксамидов и может сказаться на его биологическом действии.

Синтез амида **1** осуществляли ацилированием 2-аминоэтанола 4,5-дихлоризотиазол-3-карбонилхлоридом **2** в этаноле с использованием избытка амина для связывания выделяющегося HCl. Выход амида составлял 92 %.



Образование амида **1** подтверждается присутствием в ИК спектре полученного соединения характеристических полос поглощения C=O связи при 1666 см⁻¹, а также O–H и N–H связей с частотами 3325 и 3276 см⁻¹. В спектре ЯМР ¹H вещества **1** наблюдаются квартеты метиленовых фрагментов с химическими сдвигами 3,51 и 3,73 м. д. Спектр ЯМР ¹³C синтезированного продукта **1** также подтверждает структуру амида.

Комплексы хлорида и бромидов меди с L были получены путем взаимодействия смешанных растворов (хлористый метилен–этанол–вода) соответствующих солей меди и лиганда по схеме



Использовали мольное соотношение Cu : L, равное 2 : 1 в случае комплекса с хлоридом меди(II) и 1 : 1 для комплекса с бромидом меди(II). Избыток хлорида меди(II) необходим для предотвращения выпадения из реакционной смеси непрореагировавшего лиганда. Поскольку бромид меди(II) плохо растворим в выбранных растворителях, использовали соотношение без избытка, чтобы избежать возможного загрязнения целевого продукта не вступившей в реакцию солью. Полученные комплексы охарактеризованы на основании данных элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H и ¹³C спектров.

Строение лиганда и комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы были получены путем медленной кристаллизации из маточных растворов. Кристаллографические данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для лиганда и комплексов

Характеристика	[CuLCl ₂] _n	[CuLBr ₂] _n	Лиганд
Брутто-формула	C ₆ H ₆ Cl ₄ CuN ₂ O ₂ S	C ₆ H ₆ Br ₂ Cl ₂ CuN ₂ O ₂ S	C ₆ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ S
Молекулярный вес	375,54	464,45	241,09
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P21/c	P21/c	P-1
Параметры ячейки:			
a, b, c, Å	5,7061(15), 13,201(4), 16,499(5)	5,8701(14), 13,144(3), 16,916(4)	8,2928(3), 9,1703(3), 13,7040(5)
α, β, γ, град.	90,00, 105,101(8), 90,00	90,00, 104,897(7), 90,00	70,7490(10), 85,3280(10), 72,2010(10)

Характеристика	[CuLCl ₂] _n	[CuLBr ₂] _n	Лиганд
Объем, Å ³	1199,9(6)	1261,3(5)	936,57(6)
Z	4	4	4
λ, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Плотность (расчетная), г · см ⁻³	2,0788(10)	2,4458(10)	1,7098(1)
μ, мм ⁻¹	2,867	8,640	0,882
(2θ), град.	54,96	54,96	60,02
Общее число рефлексов / число сильных рефлексов	2746/2331	2763/2403	5422/4569
Число рефлексов / огр. / параметров	2331/1/149	2403/1/149	4569/0/239
R-фактор для всех рефлексов	R1 0,0378, wR1 0,0638	R1 0,0897, wR1 0,2506	R1 0,0375 wR1 0,0870
R-фактор для сильных рефлексов (I > 2σ(I))	R2 0,0281, wR2 0,0610	R2 0,0823, wR2 0,2434	R2 0,0299 wR2 0,0832

По данным РСА, 4,5-дихлоризотиазол-*N*-(2-гидроксиэтил)-3-карбоксамид координируется к меди(II) тридентатно: по бидентатно-циклическому типу атомом азота гетероцикла и экзоциклическим атомом кислорода амидной группы с образованием пятичленного металлоцикла CuNC₂O, а также атомом кислорода гидроксигруппы заместителя с образованием полимерных цепочек. Галогенид-ионы координированы к атомам меди(II) и являются концевыми. Атомы изотиазольного гетероцикла, пятичленного металлоцикла и галогенид-ионов находятся в одной плоскости, выход атомов из которой не превышает 3°. Таким образом, координационное число атомов меди равно 5, координационный полиэдр – квадратная пирамида с основанием NOCl₂ и атомом кислорода на вершине. Основные геометрические параметры лиганда и комплексов, включая длины связей и валентные углы, приведены в табл. 2 и 3 и находятся в пределах соответствующих значений для родственных молекул [15; 16].

Т а б л и ц а 2. Избранные длины связей (*d*, Å) и валентные углы (ω , град.) в молекуле лиганда

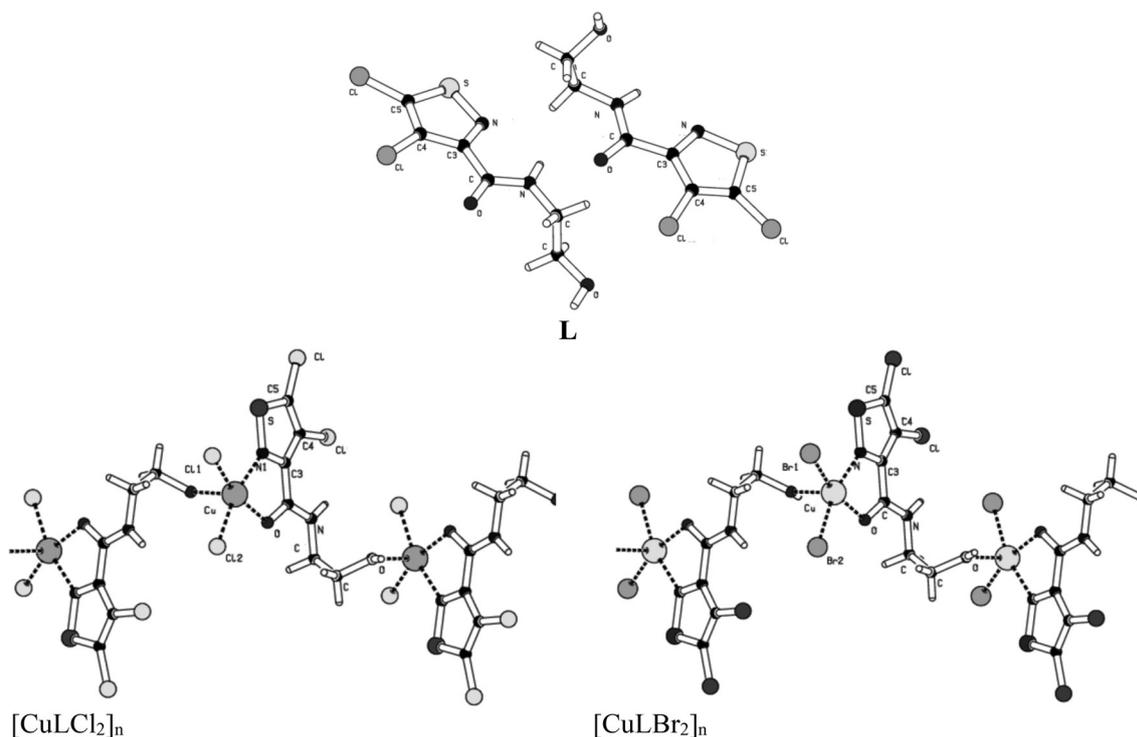
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
C ³ -N _{изот}	1,3237(16)	C ³ -C ⁴ -Cl	127,38(10)	C ³ -N _{изот}	1,3236(16)	C ³ -C ⁴ -Cl	127,44(9)
C _{амид} -N _{амид}	1,3291(16)			C _{амид} -N _{амид}	1,3275(15)		
C ³ -C ⁴	1,4226(17)	C ³ -N _{изот} -S	110,82(9)	C ³ -C ⁴	1,4198(15)	C ³ -N _{изот} -S	110,78(9)
C ⁴ -C ⁵	1,3680(18)	C ⁴ -C ³ -N _{изот}	114,78(11)	C ⁴ -C ⁵	1,3688(17)	C ⁴ -C ³ -N _{изот}	114,90(11)
C ³ -C _{амид}	1,5108(17)	C ⁵ -S-N _{изот}	94,62(6)	C ³ -C _{амид}	1,4992(16)	C ⁵ -S-N _{изот}	94,48(6)
C ⁴ -Cl	1,7068(13)	C ⁵ -C ⁴ -Cl	122,52(10)	C ⁴ -Cl	1,6976(12)	C ⁵ -C ⁴ -Cl	122,27(9)
C ⁵ -Cl	1,6984(13)	C ³ -C ⁴ -C ⁵	110,10(11)	C ⁵ -Cl	1,7031(12)	C ³ -C ⁴ -C ⁵	110,29(11)
S-N _{изот}	1,6352(12)	C ⁴ -C ⁵ -S	109,68(10)	S-N _{изот}	1,6395(11)	C ⁴ -C ⁵ -S	109,54(9)
O-C _{амид}	1,2245(15)	C ³ -C _{амид} -N _{амид}	114,11(10)	O-C _{амид}	1,2293(15)	C ³ -C _{амид} -N _{амид}	115,62(10)
H ₂ C-N _{амид}	1,4497(16)	C _{амид} -N _{амид} -C	122,83(11)	H ₂ C-N _{амид}	1,4529(15)	C _{амид} -N _{амид} -C	121,92(10)
H ₂ C-OH	1,4174(16)	C-C-OH	109,45(10)	H ₂ C-OH	1,4240(15)	C-C-OH	110,64(11)

П р и м е ч а н и е. В ячейке кристаллической решетки упаковано две независимые молекулы лиганда, в таблице приведены данные для обеих молекул.

Т а б л и ц а 3. Избранные длины связей (*d*, Å) и валентные углы (ω , град.) в молекулах комплексов

[CuLCl ₂] _n				[CuLBr ₂] _n			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
Cu-N _{изот}	2,030(2)	N _{изот} -Cu-O _{амид}	78,60(9)	Cu-N _{изот}	2,038(13)	N _{изот} -Cu-O _{амид}	78,90(5)
Cu-O _{амид}	2,027(2)	Cl-Cu-Cl	96,78(4)	Cu-O _{амид}	2,013(10)	Br-Cu-Br	96,80(9)
Cu-Cl ¹	2,225(9)	Cu-N-S	131,76(14)	Cu-Br ¹	2,360(2)	Cu-N-S	131,70(8)
Cu-Cl ²	2,238(9)	Cu-N-C ³	115,49(18)	Cu-Br ²	2,397(2)	Cu-N-C ³	116,40(10)
C ³ -N _{изот}	1,326(4)	Cu-O _{амид} -C _{амид}	116,51(18)	C ³ -N _{изот}	1,340(2)	Cu-O _{амид} -C _{амид}	116,70(9)

[CuLCl ₂] _n				[CuLBr ₂] _n			
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
C _{амид} -N _{амид}	1,310(4)	C ³ -C ⁴ -Cl	126,00(2)	C _{амид} -N _{амид}	1,320(19)	C ³ -C ⁴ -Cl	126,50(11)
C ³ -C ⁴	1,400(4)	C ³ -N _{изот} -S	112,20(19)	C ³ -C ⁴	1,530(2)	C ³ -N _{изот} -S	111,20(11)
C ⁴ -C ⁵	1,370(4)	C ⁴ -C ³ -N _{изот}	114,30(2)	C ⁴ -C ⁵	1,385(19)	C ⁴ -C ³ -N _{изот}	115,90(13)
C ³ -C _{амид}	1,502(4)	C ⁵ -S-N _{изот}	92,62(12)	C ³ -C _{амид}	1,530(2)	C ⁵ -S-N _{изот}	93,00(7)
C ⁴ -Cl	1,708(3)	C ⁵ -C ⁴ -Cl	123,60(2)	C ⁴ -Cl	1,691(15)	C ⁵ -C ⁴ -Cl	124,40(12)
C ⁵ -Cl	1,691(3)	C ³ -C ⁴ -C ⁵	110,40(3)	C ⁵ -Cl	1,700(16)	C ³ -C ⁴ -C ⁵	109,10(14)
S-N _{изот}	1,644(2)	C ⁴ -C ⁵ -S	110,40(2)	S-N _{изот}	1,653(12)	C ⁴ -C ⁵ -S	110,80(12)
O-C _{амид}	1,247(2)	C ³ -C _{амид} -N _{амид}	120,60(2)	O-C _{амид}	1,271(19)	C ³ -C _{амид} -N _{амид}	119,50(14)
H ₂ C-N _{амид}	1,472(4)	C _{амид} -N _{амид} -C	121,70(2)	H ₂ C-N _{амид}	1,463(18)	C _{амид} -N _{амид} -C	120,50(13)
H ₂ C-OH	1,431(4)	C-C-OH	108,50(3)	H ₂ C-OH	1,434(17)	C-C-OH	107,80(12)



Структуры лиганда L (пара молекул в кристаллической ячейке) и фрагментов полимерных цепочек комплексов [CuLCl₂]_n и [CuLBr₂]_n

В высокочастотной области ИК спектра лиганда можно выделить полосы, относящиеся к валентным колебаниям гидроксо- и аминогруппы ($\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$) в заместителе. Данные полосы уширены, по-видимому, вследствие образования межмолекулярных водородных связей. В спектрах комплексов число и положение этих полос изменяются, что согласуется с данными РСА о координации атома кислорода гидроксо-группы к атомам меди(II).

В средней области спектра лиганда можно выделить полосы, которые соответствуют валентным колебаниям связей C=O и C-N и валентно-деформационным колебаниям кольца изотиазола [17]. В ИК спектрах комплексов полосы, соответствующие $\nu(\text{C}=\text{O})$ и колебаниям гетероцикла, смещены, что указывает на участие кольца изотиазола и кислорода заместителя в координации к атомам меди(II) и согласуется с данными РСА.

В области 1400–700 см⁻¹ спектров комплексов наблюдается ряд полос, относящихся к скелетным колебаниям лиганда. Число и положение полос в спектрах комплексов одинаково, что подтверждает вывод об идентичном строении обоих комплексов.

В Институте биоорганической химии НАН Беларуси на личинках колорадского жука проведена оценка потенцирующего действия комплекса бромида меди(II) с 4,5-дихлоризотиазол-*N*-(2-гидроксиэтил)-3-карбоксамидом в композициях с инсектицидами Кербер (группа неоникотиноидов) и Витан (группа пиретроидов). В чистом виде Кербер и Витан использовались в концентрациях, соответствующих ЛД₅₀ (по препарату): 0,0005 % и 0,002 % и в концентрациях в два раза выше: 0,001 % и 0,004 % соответственно. Более высокая концентрация Витана обусловлена его меньшей эффективностью по сравнению с Кербером, по-видимому, за счет выработанной у колорадского жука резистентности к пиретроидам. В смеси с тестируемым комплексом [CuLBr₂]_n Кербер использовали в концентрации 0,0005 %, Витан – 0,002 %, комплекс добавляли в количестве 5 %, что является оптимальным, как было установлено в предшествующих исследованиях [10]. Личинки колорадского жука *Leptinotarsa decemlineata* Say получены из яицкладок, собранных в полевых условиях. Обработку проводили методом опрыскивания помещенных в чашки Петри на листья картофеля личинок колорадского жука второго возраста. В каждую чашку помещалось по 10 личинок. Повторность опыта трехкратная. Контроль – дистиллированная вода с добавлением ДМСО (0,5 мл/10 мл воды) и ПАВ ОП-10 (1 капля/1 л воды). Расход рабочего раствора – 0,5 мл на чашку Петри. Личинки питались обработанным кормом в течение 1 суток. Через сутки обработанные листья картофеля заменяли на свежие необработанные. В дальнейшем, по мере необходимости, листья картофеля заменяли свежими. Учет смертности личинок проводили через одни и трое суток после обработки. Данные биоиспытаний приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Данные токсичности композиций инсектицидов Кербер и Витан с комплексом [CuLBr₂]_n для личинок колорадского жука *Leptinotarsa decemlineata* Say.

Вариант композиции	Кол-во личинок, экз.	Гибель личинок			
		через 1 сут.		через 3 сут.	
		экз.	%	экз.	%
Кербер 0,0005 + [CuLBr ₂] _n	30	7	23,3	9	30,0
Витан 0,002 + [CuLBr ₂] _n	30	8	26,7	10	33,3
Кербер 0,0005	30	6	20,0	6	20,0
Кербер 0,001	30	12	40,0	16	53,3
Витан 0,002	30	4	13,3	8	26,7
Витан 0,004	30	6	20,0	14	46,7
Контроль	30	0	0	0	0

В отдельно поставленных экспериментах было установлено, что индивидуальный комплекс [CuLBr₂]_n не обладает инсектицидной активностью. Однако при добавлении его к коммерческим инсектицидам Кербер и Витан токсичность препаратов в отношении личинок колорадского жука существенно увеличивалась. Гибель личинок через трое суток при обработке инсектицидами составляла 20 % для Кербера (в концентрации 0,0005 %) и 26,7 % для Витана (в концентрации 0,002 %), а при обработке композициями инсектицидов с комплексом [CuLBr₂]_n гибель личинок достигала 30,0 % для смеси с Кербером и 33,3 % для смеси с Витаном, т. е. возрастала в 1,3–1,5 раза. Интересно отметить, что особенно выраженный эффект был для композиции с Витаном через сутки после обработки личинок, когда токсичность препарата возрастала в 2 раза и соответствовала эффективности для Витана в удвоенной концентрации, в то время как для Кербера эффект был незначительный.

Таким образом, добавление к коммерческим инсектицидам Кербер и Витан комплекса бромида меди(II) с 4,5-дихлор-*N*-(2-гидроксиэтил)изотиазол-3-карбоксамидом позволяет уменьшить нормы расхода препарата в 1,2–1,5 раза и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Экспериментальная часть. Для синтеза комплексов использовали CuCl₂ · 2H₂O и CuBr₂ квалификации «ч» и коммерческие растворители без дополнительной очистки.

Содержание С, Н, N, S определяли на анализаторе EuroEA 3000. Рентгеноструктурный анализ выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex при

комнатной температуре (296К), MoK_α -излучение. Структуры расшифрованы прямым методом с использованием пакета программ SHELXL [18]. Для молекулярной графики использована программа PLATON [19]. ИК спектры соединений записаны на приборах Protege-460 фирмы Nikolet и Scimitar FTS 2000 в области 4000–400 cm^{-1} . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре Bruker Avance-500 в ацетоне- d_6 (лиганд) и ДМФА- d_7 (комплексы). Химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов растворителей.

Синтез 4,5-дихлор-N-(2-гидроксиэтил)изотиазол-3-карбоксамид. К раствору 1,22 г (20 ммоль) 2-аминоэтанола в 20 мл этанола при перемешивании прибавляли по каплям 2,16 г (10 ммоль) 4,5-дихлоризотиазол-3-карбонилхлорида в 20 мл этанола, перемешивали 1 ч. Растворитель удаляли в вакууме, к остатку добавляли 10 мл воды и перемешивали 10 мин, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме. Получали 2,22 г амида **1**, выход 92 %, т. пл. 90 °С. ИК спектр, cm^{-1} : 3408, 3375, 3325, 3276, 2942, 2886, 1666, 1531, 1471, 1434, 1345, 1242, 1202, 1078, 1029, 960, 867, 853, 730, 706, 627, 606, 519, 490. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3,51 кв (CH_2 , J 5,8 Гц); 3,73 кв (CH_2 , J 5,6 Гц); 4,04 т (ОН, J 5,3); 7,98 уш. с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 43,09 (CH_2); 61,63 (CH_2); 125,08; 151,06; 159,03; 160,39 ($4\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 29,97, Н 2,88, Cl 29,39, N 11,67, S 13,23. Для $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ вычислено, %: С 29,89, Н 2,51, Cl 29,41, N 11,62, S 13,30. M 241,09 г/моль.

Общая методика синтеза комплексов галогенидов меди(II) с 4,5-дихлор-N-(2-гидроксиэтил)изотиазол-3-карбоксамидом $[\text{CuLHal}_2]_n$. К раствору 0,12 г (0,5 ммоль) лиганда **1** в 15 мл хлористого метилена добавляли раствор 0,17 г, 1 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или 0,11 г, 0,5 ммоль CuBr_2 в 10 мл этанола и перемешивали в течение 1,5 ч. Далее реакционную смесь упаривали до 1/3 первоначального объема, охлаждали и выдерживали 1 ч. Образовавшийся осадок (светло-зеленый для $[\text{CuLCl}_2]_n$ или светло-коричневый для $[\text{CuLBr}_2]_n$) отфильтровывали, промывали небольшими порциями этанола (по 3–4 мл) и высушивали на воздухе. Маточные растворы оставляли для кристаллизации. Полученные осадки комплексов перекристаллизовывали из хлористого метилена.

Комплекс $[\text{CuLCl}_2]$. Выход 85 %. ИК спектр, cm^{-1} : 3355, 2948, 2892, 1637, 1548, 1432, 1364, 1323, 1225, 1111, 1066, 1054, 979, 924, 608, 513. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3,54 уш. с. (CH_2); 3,95 уш. с. ($\text{CH}_2 + \text{OH}$); 8,59 уш. с. (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 41,39 (CH_2); 59,31 (CH_2); 122,73; 149,57; 157,04; 158,45 ($4\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 19,0, Н 1,6, N 7,3, S 8,1. Для $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$ вычислено, %: С 19,2, Н 1,6, N 7,4, S 8,5. M 375,7.

Комплекс $[\text{CuLBr}_2]$. Выход 65 %. ИК спектр, cm^{-1} : 3389, 3353, 2943, 2887, 1634, 1544, 1430, 1361, 1321, 1288, 1223, 1109, 1064, 1054, 977, 921, 603, 507. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3,75 уш. с. ($2\text{CH}_2 + \text{OH}$); 8,65 (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 42,42 (CH_2); 60,44 (CH_2); 125,71; 150,27; 158,68; 160,05 ($4\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: С 15,5, Н 1,3, N 6,0, S 6,9. Для $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$ вычислено, %: С 15,6, Н 1,2, N 5,9, S 7,1. M 464,4.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X15CO-006 и X16P-006), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-90006 Бел_а, 14-03-31539 мол_а). Авторы благодарят канд. хим. наук А. И. Смоленцева (ИНХ СО РАН) за данные РСА и расшифровку структур, а также Н. И. Алфёрову (ИНХ СО РАН) за съемку ИК спектров.

Список использованной литературы

1. Bioactive Heterocycles III / F. Clerici [et al.]. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. – Vol. 9. – P. 179–220.
2. Sulphasomizole (5-p-amino-benzenesulphonamido-3-methylisothiazole): a new antibacterial sulphonamide / A. Adams [et al.] // Nature. – 1960. – Vol. 186, N 4721. – P. 221–222.
3. Ziprasidone (CP-88,059): a new antipsychotic with combined dopamine and serotonin receptor antagonist activity / T. F. Seeger [et al.] // J. Pharmacol. Exp. Ther. – 1995. – Vol. 275, N 1. – P. 101–113.
4. Isothiazolecarboxylic acid derivatives, rice blast control agents containing same as active ingredients, and rice blast control method applying control agents: pat. CN1029189C, Peop. Rep. China: IPC C07D275/02, C07D417/06, C07D275/03, A01N43/80 / K. Ishikawa, H. Tanigawa, H. Kawashima, Y. Kanemoto, H. Shimotori, J. Yanase, T. Sekino, N. Tomura, T. Kuzuzuka; publ. date 05.07.1995.
5. Onrust, S. V. Perospirone / S. V. Onrust, K. McClellan // CNS Drugs. – 2001. – Vol. 15, N 4. – P. 329–337.

6. *Farrell, N.* Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents / N. Farrell. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1989. – Vol. 11. – P. 291.
7. *Ronconi, L.* Using coordination chemistry to design new medicines / L. Ronconi, P. J. Sadler // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 251. – P. 1633–1648.
8. *Peach, M. E.* Some transition metal complexes of isothiazole / M. E. Peach, K. K. Ramaswamy // *Inorganica Chim. Acta.* – 1971. – Vol. 5. – P. 445–448.
9. *Бумагин, Н. А.* Функционализированные изоксазольные и изотиазольные лиганды: дизайн, синтез, комплексы с палладием, гомогенный и гетерогенный катализ в водных средах / Н. А. Бумагин, В. И. Поткин // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – № 2. – С. 321–332.
10. Isoxazol-3-yl(isothiazol-3-yl)-1,2,4-triazoles, -tetrazoles, and -1,3,4-oxadiazoles: synthesis, palladium complexes, and catalytic applications / N. A. Bumagin [et al.] // *Chem. Het. Comp.* – 2014. – Vol. 49, N 10. – P. 1515–1529.
11. Synthesis of Novel Vanillin Derivatives Containing Isothiazole Moieties and its Synergistic Effect in Mixtures with Insecticides / V. Potkin [et al.] // *Nat. Prod. Commun.* – 2009. – Vol. 4, N 9. – P. 1205–1208.
12. Эффект синергизма у производных 4,5-дихлоризотиазола в смеси с циперметрином / А. Я. Никитин [и др.] // *Дезинф. дело.* – 2014. – № 2. – С. 23–27.
13. Biologically active complexes of Pt(II), Pd(II), and Cu(II) with nitrogen-containing ligands / E. V. Lider [et al.] // *Sviridov Readings 2015: 7th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 7–11 April, 2015. Book of Abstr.* – Minsk: Krasico-Print, 2015. – P. 109–110.
14. *Орлин, Н. А.* Влияние ионов железа и меди на состояние инсектицидов / Н. А. Орлин // *Современные наукоемкие технологии.* – 2007. – № 12. – С. 123.
15. Синтез, структура и магнитные свойства нового комплекса хлорида меди(II) с 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазолом / О. Г. Шакирова [и др.] // *Журн. структ. химии.* – 2010. – Т. 51, № 4. – С. 730–735.
16. Кристаллическая и молекулярная структура 3-трихлорметил-4-хлор-5-изопропилоксиизотиазола и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты / А. И. Веренич [и др.] // *Химия гетероцикл. соед.* – 1992. – № 3. – С. 399–402.
17. *Накамото, К.* ИК спектры и спектры КР неорганических соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
18. *Sheldrick, G. M.* A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 2008. – Vol. 64, N 1. – P. 112–122.
19. *Spek, A. L.* Structure validation in chemical crystallography / A. L. Spek // *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 65, N 2. – P. 148–155.

Поступило в редакцию 20.04.2016

УДК 577.182.46:547-386:57.083.3

О. С. КУПРИЕНКО, П. С. ШАБУНЯ, С. А. ФАТЫХОВА, О. В. СВИРИДОВ

СИНТЕЗ И ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АНТИТЕЛАМИ НОВОГО БИОКОНЬЮГАТА ХЛОРАМФЕНИКОЛ-ДИЭТИЛЕНТРИАМИНТЕТРААЦЕТАТ ЕВРОПИЯ

(Представлено академиком Ф. А. Лахвичем)

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
olga_garbuz@iboch.bas-net.by; polinashabunya@nm.by; fsa1981@tut.by; sviridov@iboch.bas-net.by

В реакции *N*-сукцинимидного эфира 3-гемисукцината хлорамфеникола с Eu^{3+} -комплексонатом *N*¹-(2-аминоэтил-амида) диэтиленetriаминпентауксусной кислоты и получен конъюгат антибиотика с лантанидохелатом. Определены кинетическая зависимость и равновесные параметры связывания конъюгата с поликлональными антителами к хлорамфениколу, биоспецифически иммобилизованными в лунках микропланшета. Сделан вывод о возможности использования конъюгата для лантанидного иммунофлуориметрического анализа хлорамфеникола.

Ключевые слова: хлорамфеникол, европий, поликлональные антитела, лантанидный иммунофлуориметрический анализ.

O. S. KUPRIENKO, P. S. SHABUNYA, S. A. FATYKHAVA, O. V. SVIRIDOV

SYNTHESIS AND PARAMETERS OF INTERACTION WITH ANTIBODIES OF A NEW BIOCONJUGATE OF CHLORAMPHENICOL WITH EUROPIUM DIETHYLENTRIAMINETETRAACETATE

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
olga_garbuz@iboch.bas-net.by; polinashabunya@nm.by; fsa1981@tut.by; sviridov@iboch.bas-net.by

A conjugate has been obtained in the reaction of chloramphenicol 3-hemisuccinate with diethylenetriaminepentaacetic acid *N*¹-(2-aminoethylamide) Eu^{3+} -complexonate. Kinetic and equilibrium parameters of conjugate binding to polyclonal anti-chloramphenicol antibodies biospecifically immobilized onto microtiter plate wells were determined. It was concluded that the new bioconjugate can be used in a lanthanide immunofluorometric assay of chloramphenicol.

Keywords: chloramphenicol, europium, polyclonal antibodies, time-resolved fluoroimmunoassay.

Введение. В биохимических исследованиях, биотехнологии и медицине широко используются низкомолекулярные биологически активные вещества, меченные комплексными соединениями лантанидов. В частности, применение низкомолекулярных антигенов, конъюгированных с хелатами европия, самария, тербия, диспрозия, в иммунохимических системах дало импульс дальнейшему развитию иммуноанализа. В настоящее время в медицинской практике многих стран, в том числе и в Беларуси широко используется лантанидный иммунофлуориметрический анализ (ЛИФМА), который обеспечивает высокую чувствительность и точность определений диагностических маркеров. Данный метод основан на специфичной реакции прочного нековалентного связывания антиген–антитело, долгоживущей флуоресценции лантанидохелата в структуре одного из этих реагентов, которая характеризуется высоким квантовым выходом и большим стоксовым сдвигом в усиливающем растворе, и отложенной во времени регистрации излучения [1–3].

Известны конъюгаты органических комплексов лантанидов с малыми биомолекулами, например, со стероидными гормонами [4–6], тиреоидными гормонами [6], брассиностероидами [7]. Они являются реагентами ЛИФМА в клинической лабораторной практике и в научных исследованиях. Гораздо меньше сведений в литературе имеется об использовании в ЛИФМА меченых лантанидохелатами антибиотиков [8; 9] и применении метода для контроля безопасности

пищевых продуктов и кормов. К токсичным соединениям, количественное определение которых в продуктах и сырье животного происхождения является обязательным, относится и антибиотик широкого спектра действия L-хлорамфеникол (Хф) или левомецетин, представляющий собой d(-)-трео-1-(4-нитрофенил)-2-дихлорацетиламино-1,3-пропандиол. Для скрининговых исследований образцов продовольствия на содержание остаточных количеств Хф используется система прямого конкурентного иммуноферментного анализа (ИФА) в микропланшетном формате, типичная конструкция которой описана в одной из многих статей на эту тему [10]. Однако применение ИФА для указанных целей имеет ряд ограничений. Главным из них является матрикс-эффект, обусловленный посторонними веществами животного происхождения, которые взаимодействуют с антителами или ферментом, частично ингибируя их активность. ЛИФМА, в котором в качестве метки вместо фермента используется комплексопат редкоземельного металла, а флуоресцентный сигнал лантанида регистрируется в условиях затухшей фоновой флуоресценции реакционной среды, может выступать в качестве альтернативного метода при количественном определении малых биомолекул в сложных смесях. Однако в литературе нет сведений о прямом ЛИФМА Хф и не описаны бимолекулярные конъюгаты этого антибиотика с комплексопатами лантанидов, детектирующие свойства которых, в принципе, могут уменьшить матрикс-эффект. Кроме того, синтез Хф, меченного органическим комплексопат редкоземельного металла, и исследование его взаимодействий с полипептидами (антитела, транспортные белки, рецепторы) позволил бы не только расширить арсенал методов количественного определения, но и получить новый реагент для изучения механизма действия и метаболизма Хф с участием связывающих (транспортных) белков.

Цель работы – синтез нового биоконъюгата на основе Хф и комплексопата Eu^{3+} в качестве потенциального иммунореагента и меченого лиганда связывающих белков.

Материалы и методы исследования. В экспериментах использовали 0,05 М буфер HEPES (pH 6,8), содержащий 0,15 М NaCl, 0,02 % Tween-20, 0,02 % NaN_3 и 1 г/л БСА (буферный раствор 1). Моющий буфер состоял из 0,01 М Tris-HCl (pH 7,4), 0,15 М NaCl, 0,01 % Tween-20 и 0,01 % NaN_3 (буферный раствор 2). Диссоциативно-усиливающий раствор содержал 50 мкМ три-н-октилфосфиноксид, 15 мкМ β -нафтоилтрифторацетон и 0,1 % тритон X-100 [1]. Применяли разборные 96-луночные микропланшеты, полученные от фирмы «ХЕМА» (РФ). Поликлональные антитела к Хф получены путем иммунизации животных конъюгатом 3-гемисукцината Хф и тиреоглобулина человека [11]. Эти анти-Хф антитела в титре 1 : 20000 биоспецифически иммобилизовали в лунках планшета, покрытых пассивно адсорбированными из раствора 5 мг/л антителами овцы к иммуноглобулинам кролика [11].

N-сукцинимидный эфир гемисукцината хлорамфеникола **1** синтезировали по ранее описанной методике [12]. В качестве исходного сырья использовали медицинский препарат «Левомецетин-КМП» (ОДО «Киевмедпрепарат»), который по результатам проведенного нами анализа содержал 90,4 % 3-гемисукцината Хф. Комплексопат Eu^{3+} с N^1 -(2-аминоэтиламидом) диэтилен-триаминпентауксусной кислоты **2** получали, как описано ранее [13].

В синтезе и экспериментах по определению параметров связывания биоконъюгата с антителами применяли воду с удельным электрическим сопротивлением 17–18 Мом · см, очищенную в модульной установке Water Pro Plus (Labconco, США)

Конъюгат 3-гемисукцината хлорамфеникола с комплексопатом Eu^{3+} **3**. К 9,6 мг (22 мкмоль) комплексопата Eu^{3+} **2** в 0,9 мл DMSO, содержащего 0,03 мл триэтиламина, добавляли 10,3 мг (20 мкмоль) N-сукцинимидного эфира 3-гемисукцината хлорамфеникола **1** в 0,1 мл диоксана. Перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч до полного растворения осадка. За ходом реакции следили по ТСХ в системе ацетонитрил : вода 3 : 1. Окончанием реакции считали исчезновение из реакционной среды N-сукцинимидного эфира **1**. Диоксан упаривали на ротаторном испарителе, DMSO удаляли наслаиванием на реакционную смесь диэтилового эфира. Остаток растворяли в 1 мл воды и трижды проводили экстракцию этилацетатом. Воду упаривали, продукт сушили в вакуум-эксикаторе с P_2O_5 . Дополнительную очистку продукта Хф-ДТТА/ Eu^{3+} проводили методом полупрепаративной ВЭЖХ на колонке Zorbax SB C18, 4,6 × 250 мм, 3,5 мкм.

В качестве элюентов использовали: раствор А – 8 мМ ацетат аммония в воде и раствор Б – ацетонитрил, элюцию проводили в линейном градиенте изменения концентрации раствора Б от 10 до 50 % за 10 мин при скорости потока 1 мл/мин. Анализ образцов методом ВЭЖХ-МС проводили с использованием тех же элюентов на колонке Zorbax XDB C18, 4,6 × 50 мм, 1,8 мкм в линейном градиенте изменения концентрации раствора Б от 10 до 60 % за 15 мин при скорости потока 0,5 мл/мин. ВЭЖХ-МС: R_f 7,4 мин. Масс-спектр (ESI): m/z 990,0 $[M + H]^+$, 495,4 $[M + 2H]^{2+}$. $C_{31}H_{40}Cl_2EuN_7O_{16}$. Вычислено 989,1.

Определение кинетических характеристик взаимодействия конъюгата Хф-ДТТА/Eu³⁺ с антителами к Хф. В лунки планшета с антителами к Хф вносили по 0,1 мл растворов Хф-ДТТК/Eu³⁺ в концентрациях 10^{-8} и $5 \cdot 10^{-10}$ М в буферном растворе 1. Инкубировали в течение 0,5–24 ч при +25 °С с непрерывным встряхиванием. Жидкость из лунок удаляли и промывали 6 раз по 0,35 мл буферным раствором 2. Вносили по 0,2 мл диссоциативно-усиливающего раствора и инкубировали в течение 3 ч при +25 °С со встряхиванием. Измеряли флуоресцентный сигнал в лунках планшета. По результатам трех экспериментов в координатах время–сигнал строили кинетическую зависимость связывания конъюгата **3** с иммобилизованными антителами к Хф.

Определение константы связывания конъюгата Хф-ДТТА/Eu³⁺ с антителами к Хф. В лунки планшета с антителами к Хф вносили по 0,1 м растворов конъюгата **3** в концентрациях от $5 \cdot 10^{-11}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ М в буферном растворе 1. Инкубировали в течение 24 ч при + 25 °С со встряхиванием. Жидкость из лунок удаляли и промывали 6 раз по 0,35 мл буферным раствором 2. Вносили по 0,2 мл диссоциативно-усиливающего раствора и инкубировали в течение 3 ч при +25 °С со встряхиванием. Измеряли флуоресцентный сигнал в лунках планшета. Количество связавшегося Хф-ДТТА/Eu³⁺ (B) определяли по калибровочному графику зависимости флуоресцентного сигнала от концентрации Eu³⁺. Количество свободного конъюгата (U) **3** находили как разность между общим количеством внесенного Хф-ДТТА/Eu³⁺ и связанного конъюгата. Строили график в координатах Скэтчарда $B / U = f(B)$ [14]. Константу связывания определяли как тангенс угла наклона прямой, количество сайтов связывания на поверхности лунки, занятой объемом 0,1 мл, рассчитывали по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси абсцисс.

Результаты и их обсуждение. Ранее фармацевтическая субстанция «Левомецетин-КМП», которая почти полностью состоит из 3-гемисукцината Хф, была успешно использована для синтеза конъюгатов антибиотика с биотином и пероксидазой хрена и эти продукты нашли применение в ИФА [10–12]. К тому же наш опыт показывает, что в ходе отделения 3-гемисукцината Хф от небольшой примеси 1-гемисукцината этого соединения, например на колонке с силикагелем, происходит «перераспределение» ацильной группы между первичным и вторичным гидроксилами боковой цепи Хф и повторное образование производного по атому С1. Поэтому в данной работе для получения биоконъюгата Хф-ДТТА/Eu³⁺ мы взяли препарат «Левомецетин-КМП» без дополнительных исследований по разделению 1- и 3-гемисукцинатов. После растворения натриевой соли в воде и последующего осаждения подкислением раствора соляной кислотой карбоксильную группу гемисукцината активировали *N*-гидроксисукцинимидом в присутствии карбодиимида. Активированный эфир **1** вводили в реакцию с аминопроизводным комплексоната Eu⁺³ **2** (рис. 1). За ходом реакции наблюдали с помощью ТСХ. В результате образовывались конъюгат Хф с комплексономатом Eu³⁺ **3**, а также побочный продукт – Хф (вероятно, вследствие гидролиза гемисукцината Хф в присутствии основания), который удаляли из реакционной смеси экстракцией этилацетатом. Окончательную очистку конъюгата **3** осуществляли методом ВЭЖХ. При исследовании фракции, содержащей целевое соединение, методом ВЭЖХ-МС оказалось, что в продукте также содержится примерно 7 % конъюгата комплексоната Eu⁺³ с 1-гемисукцинатом Хф. Возможные причины этого факта обсуждались выше. Масс-спектр конъюгата Хф-ДТТА/Eu³⁺ имеет сложную структуру. Величина m/z , полученная для основного однозарядного молекулярного иона $[M + H]^+$, равняется 990. Также в масс-спектре наблюдали пики с m/z 988, 991, 992, что обусловлено приблизительно равной распространенностью в природе изотопов ¹⁵¹Eu и ¹⁵³Eu, а также наличием в молекуле Хф двух атомов хлора, изотопы которого ³⁵Cl и ³⁷Cl встречаются в природе с вероятностью 75,77 и 24,23 %. Основной двухзарядный молекулярный ион $[M + 2H]^{2+}$ характеризовался m/z 495,4.

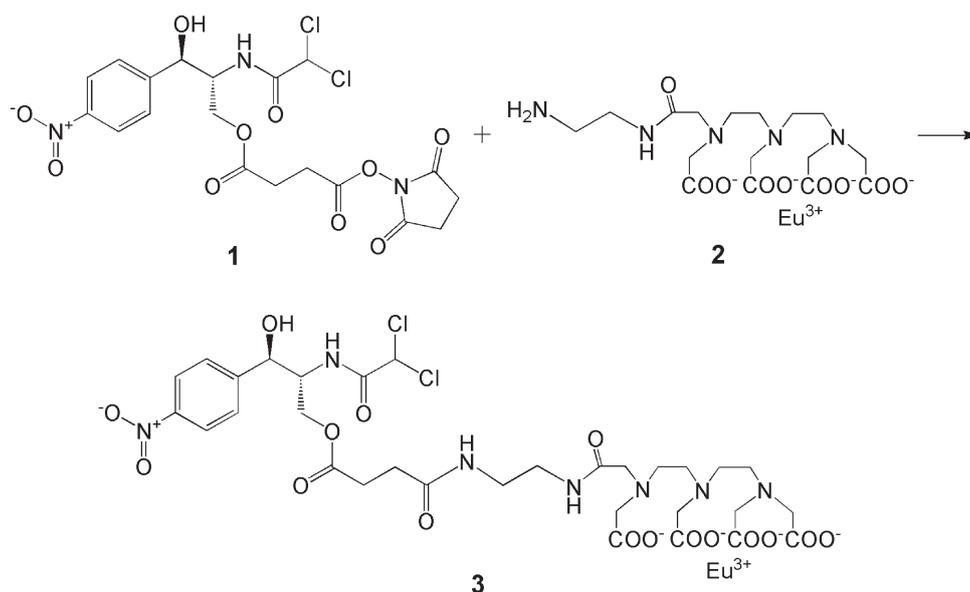


Рис. 1. Схема синтеза конъюгата хлорамфеникола с комплексонатом европия

УФ спектр конъюгата **3** в воде имеет максимум поглощения при 275 нм. Коэффициент экстинкции при 278 нм $\epsilon = 9625 \text{ см}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$ немодифицированного Хф использовали для определения концентрации конъюгата **3** в растворе.

В системе ИФА, включающей планшет с биоспецифически иммобилизованными антителами кролика к Хф и конъюгат 3-гемисукцината Хф с пероксидазой хрена в качестве детектирующего соединения [10], было проведено сравнение иммунореактивностей Хф и синтезированного Хф-ДТГА/ Eu^{3+} . Из рис. 2 видно, что конъюгат **3** конкурентно ингибирует связывание конъюгата Хф-пероксидаза с антителами примерно в 2 раза сильнее, чем Хф. Это может быть связано с тем, что при получении антител использовался иммуноген, в котором антибиотик присутствовал в виде 3-гемисукцината, присоединенного к инертному белку-носителю [11].

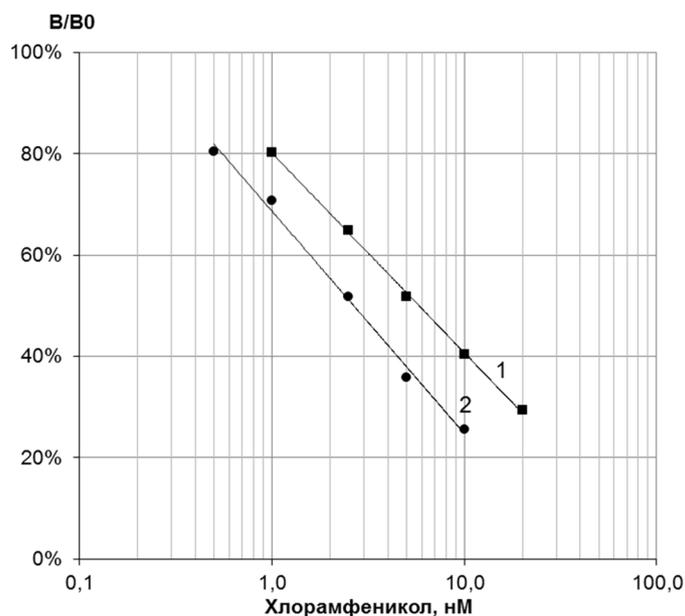


Рис. 2. Конкурентное ингибирование хлорамфениколом (1) и конъюгатом хлорамфеникол-комплексонат Eu^{3+} (2) связывания конъюгата хлорамфеникол–пероксидаза с антителами к хлорамфениколу в системе прямого гетерогенного иммуноферментного анализа

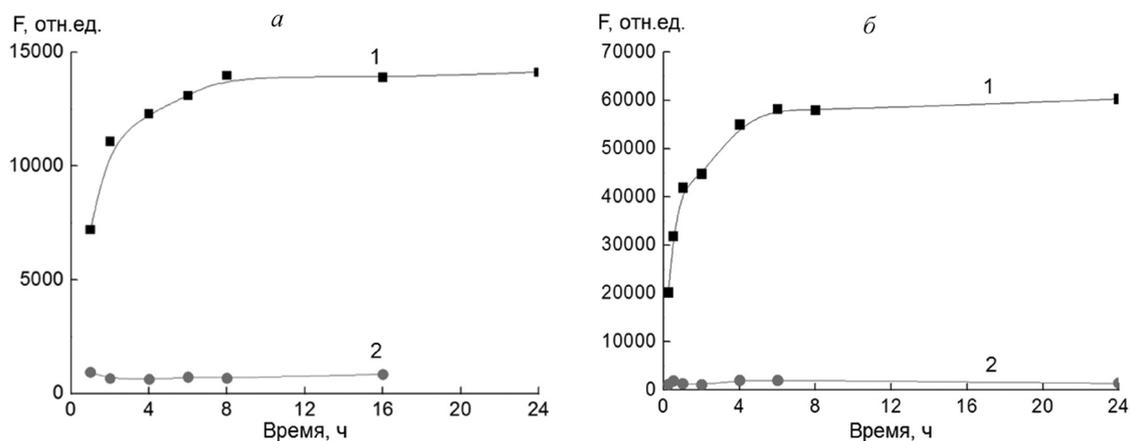


Рис. 3. Зависимости специфического связывания конъюгата хлорамфеникол-комплексонат Eu^{3+} с антителами к хлорамфениколу (1) и фонового сигнала (2) от времени инкубации при $+25\text{ }^\circ\text{C}$ и концентрациях хлорамфеникола в системе 0,1 нМ (а) и 10 нМ (б)

Изучение кинетики образования комплекса белок–лиганд в гетерогенной системе с биоспецифически иммобилизованными в лунках планшета антителами к Хф и конъюгатом **3** в растворе проводили при концентрациях Хф-ДТТА/ Eu^{3+} 0,1 и 10 нМ. Несвязавшийся конъюгат удаляли многократным промыванием лунок. Количество связанного с антителами лиганда определяли по флуоресцентному сигналу, регистрируемому после добавления диссоциативно-усиливающего раствора. Снижение общей концентрации конъюгата **3** в системе привело к увеличению времени наступления равновесия с 6 до 8 ч (рис. 3), при этом инкубация в течение 24 ч не приводила к изменению вышедшего на плато специфического сигнала. На протяжении этого же периода не наблюдали увеличения фонового сигнала. Поэтому последующие эксперименты по определению равновесных параметров связывания Хф-ДТТА/ Eu^{3+} в концентрациях меньших 0,1 нМ проводили путем его инкубации с иммобилизованными антителами в течение 24 ч.

Константу связывания определяли по графику, построенному в координатах Скэтчарда (рис. 4). Ее величина составила $6,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}$. Такое значение константы ассоциации говорит о высоком родстве конъюгата к используемым в иммуноанализе антителам. Как правило, поликлональные

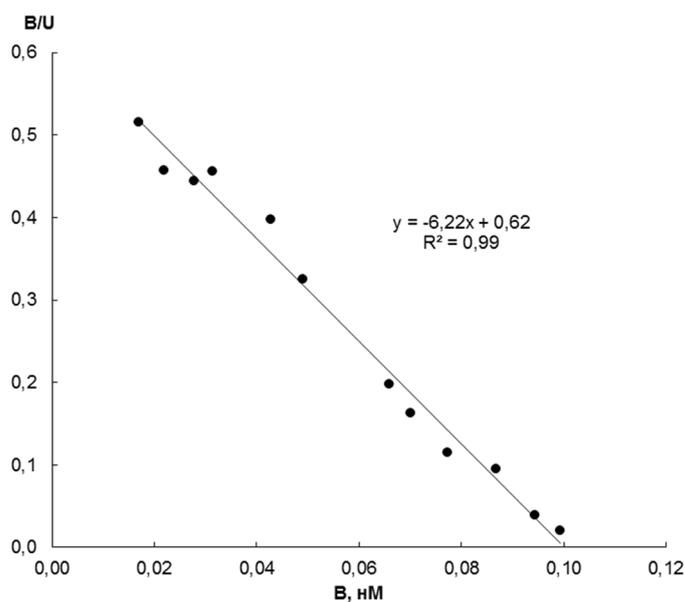


Рис. 4. График Скэтчарда для связывания конъюгата хлорамфеникол-комплексонат Eu^{3+} с иммобилизованными антителами к хлорамфениколу

антитела характеризуются гетерогенностью сродства к антигену, что отражается ломанной прямой на графике Скэтчарда. Исходя из представленной на рис. 4 зависимости следует, что в изученном диапазоне концентраций Хф-ДТТА/Eu³⁺ доминирующий вклад в связывание лиганда вносит высокоаффинный клон. Возможно и то, что выбранные поликлональные антитела в основном содержат высокоаффинные анти-Хф иммуноглобулины. Используя точку пересечения прямой с осью абсцисс, мы рассчитали содержание сайтов связывания на внутренней поверхности лунки, которое оказалось равным 10⁻¹⁴ моль/см².

При обсуждении измеренных параметров связывания конъюгата **3** с иммобилизованными поликлональными антителами к Хф необходимо сделать несколько замечаний. Используемый нами подход позволяет количественно оценить иммунореактивность Хф-ДТТА/Eu³⁺ как силу связывания, которая выражается соответствующей константой. Эта величина может отличаться от истинной константы ассоциации, характеризующей соотношение концентраций свободной и связанной с индивидуальным белком форм лиганда не в гетерогенной системе, а в растворе. С другой стороны, измеренная константа связывания соответствует не истинной аффинности отдельного антитела, а отражает характеристику, более полезную для практики иммуноанализа – avidность антител. Действительно, сродство антител к антигену мы определяли в условиях максимально приближенных к условиям твердофазного иммунохимического анализа. Использование функционализированных твердофазных носителей, которые существенно упрощают процедуру отделения несвязавшихся компонентов реакции, является распространенным приемом при проведении иммунохимических реакций. Поскольку в такой системе один из иммунореагентов неподвижен, то на взаимодействие антитело-антиген оказывает влияние большое число факторов: скорость диффузии растворенного компонента (в нашем случае Хф-ДТТА/Eu³⁺) к твердофазному реагенту (поликлональные антитела к Хф), стерические препятствия, плотность посадки иммобилизованного белка. Проводя измерения и выполняя последующие расчеты, мы к тому же основывались на следующих обоснованных допущениях.

1. В течение 24 ч инкубации в гетерогенной системе, состоящей из иммобилизованных на твердой фазе антител и меченого антигена в растворе, наступает и поддерживается состояние равновесия.

2. На стадии отмывки обеспечивается полное разделение свободного и связанного антителами Хф-ДТТА/Eu³⁺.

3. После внесения в лунки диссоциативно-усиливающего раствора в течение 3 ч инкубации происходит полная диссоциация ионов Eu³⁺ из комплексогена в раствор.

4. Неспецифические взаимодействия в изучаемой системе лиганд-белкового связывания пренебрежимо малы.

Очень хорошая линейная корреляция ($R^2 = 0,99$) экспериментальных точек на графике Скэтчарда (рис. 4) говорит о том, что большинство (если не все) условий 1–4 выполнены в эксперименте.

Заключение. Нами впервые синтезирован и исследован в гетерофазных системах ИФА и ЛИФМА конъюгат Хф с полиаминополикарбоксилатным комплексоном европия. Конъюгированный Хф имел большую иммунореактивность по отношению к поликлональным антителам, чем исходный Хф. Кинетические характеристики и равновесные параметры связывания конъюгата Хф-ДТТА/Eu³⁺ с биоспецифически иммобилизованными антителами в системе ЛИФМА позволяют использовать полученный конъюгат для количественного определения Хф данным методом.

Список использованной литературы

1. Europium as a label in time-resolved immunofluorometric assays / I. Hemmilä [et al.] // Anal. Biochem. – 1984. – Vol. 137. – P. 335–343.
2. Christopoulos, T. K. Fluorescence immunoassays / T. K. Christopoulos, E. P. Diamandis // Immunoassay / eds. E. P. Diamandis, T. K. Christopoulos. – San Diego, USA: Academic Press, 1996. – Ch. 14. – P. 309–335.
3. Гарбуз, О. С. Лантанидный иммунофлуориметрический анализ: научные основы и технические принципы / О. С. Гарбуз, О. В. Свиридов // ARSmedica. – 2011. – № 13. – С. 51–61.
4. Mikola, H. Labeling of estradiol and testosterone alkyloxime derivatives with a europium chelate for time-resolved fluoroimmunoassays / H. Mikola, A.-Ch. Sundell, E. Hanninen // Steroids. – 1993. – Vol. 58. – P. 330–334.

5. *Гарбуз, О. С.* Eu³⁺-комплексонат и биотинилированное производное 17-альфа-гидроксипрогестерона для лантанидного иммунофлуориметрического анализа / О. С. Гарбуз, Д. А. Семенов // Молодежь в науке – 2013: прилож. к журн. «Весці НАН Беларусі»: в 5 ч. – 2014. – Ч. 1. – С. 13–19.
6. *Mikola, H.* Syntheses and properties of luminescent lanthanide chelate labels and labeled haptenic antigens for homogeneous immunoassays / H. Mikola, H. Takalo, I. Hemmila // Bioconjugate Chem. – 1995. – Vol. 6. – P. 235–241.
7. Новый подход к иммунохимическому определению брассиностероидов / А. Л. Савчук [и др.] // Докл. НАН Беларусі. – 2015. – Т. 59, № 1. – С. 63–67.
8. Generic lanthanide fluoroimmunoassay for the simultaneous screening of 18 sulfonamides using an engineered antibody / T. Korpitaki [et al.] // Anal. Chem. – 2004. – Vol. 76. – P. 3091–3098.
9. Rapid screening method for halofuginone residues in poultry eggs and liver using time-resolved fluorometry combined with the all-in-one dry chemistry assay concept / V. Hagren [et al.] // Anal. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 529. – P. 21–25.
10. *Вашкевич, И. И.* Конструкция и технические характеристики тест-системы для иммуноферментного анализа хлорамфеникола в сырье и продукции животного происхождения / И. И. Вашкевич, Т. А. Позняк, О. В. Свиридов // Весці НАН Беларусі. Сер. аграрн. навук. – 2013. – № 1 – С. 93–98.
11. Получение и свойства реагентов для иммуноферментного анализа хлорамфеникола в сырье и продукции животного происхождения / И. И. Вашкевич [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. біял. навук. – 2012. – № 4. – С. 57–65.
12. *Новаковский, М. Е.* Синтез и бифункциональная активность конъюгата хлорамфеникол-биотин / М. Е. Новаковский, И. И. Вашкевич, О. В. Свиридов // Докл. НАН Беларусі. – 2010. – Т. 54, № 2. – С. 87–92.
13. Функционализированные металлохелаты на основе диэтилентриаминтетрауксусной кислоты для химической модификации белков и малых биомолекул / О. С. Куприенко [и др.] // Биоорган. химия. – 2015. – Т. 41, № 6. – С. 675–685.
14. *Scatchard, G.* The attractions of proteins for small molecules and ions / G. Scatchard // Ann. NY Acad. Sci. – 1949. – Vol. 51. – P. 660–672.

Поступило в редакцию 23.12.2015

БИОЛОГИЯ

УДК 577.21:633.15

*О. А. ОРЛОВСКАЯ, С. И. ВАКУЛА, С. В. КУБРАК, академик Л. В. ХОТЫЛЕВА,
член-корреспондент А. В. КИЛЬЧЕВСКИЙ*

**ОЦЕНКА ПОЛИМОРФИЗМОВ ГЕНОВ *LcyE* И *CrtRB1*, АССОЦИИРОВАННЫХ
С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ ПРОВИТАМИНА А В ЗЕРНЕ КУКУРУЗЫ
(*ZEA MAYS L.*), В КОЛЛЕКЦИИ ОБРАЗЦОВ РАЗЛИЧНОГО
ЭКОЛОГО-ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

O.Orlovskaya@igc.by; s.vacula@igc.by; S.Kubrak@igc.by; L.Khotyleva@igc.by; Kilchev@presidium.bas-net.by

Проведена оценка ключевых полиморфизмов генов *LcyE* и *CrtRB1*, ассоциированных с повышенным уровнем провитамина А в зерне кукурузы (*LcyE* 5'TE, *LcyE* 3'Indel и *CrtRB1* 3'TE), в коллекции из 54 образцов различного эколого-географического происхождения. В изученном материале не выявлено присутствия благоприятных аллелей гена *LcyE*. Выделены генотипы (35 % образцов), несущие благоприятный аллель 1 функционального маркера *CrtRB1* 3'TE, которые представляют интерес для селекционных программ кукурузы, направленных на повышение качества зерна.

Ключевые слова: кукуруза, каротиноиды, ДНК маркеры.

O. A. ORLOVSKAYA, S. I. VAKULA, S. V. KUBRAK, L. V. KHOTYLEVA, A. V. KILCHEVSKY

**EVALUATION OF *LcyE* AND *CrtRB1* GENE POLYMORPHISMS ASSOCIATED
WITH AN INCREASED CONTENT OF PROVITAMIN A IN MAIZE GRAIN (*ZEA MAYS L.*)
IN THE COLLECTION OF SAMPLES OF DIFFERENT ECO-GEOGRAPHICAL ORIGIN**

Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

O.Orlovskaya@igc.by; s.vacula@igc.by; S.Kubrak@igc.by; L.Khotyleva@igc.by; Kilchev@presidium.bas-net.by

The collection of 54 maize samples of different eco-geographical origin was evaluated for the key polymorphisms of the *LcyE* and *CrtRB1* genes (*LcyE* 5'TE, *LcyE* 3'Indel and *CrtRB1* 3'TE) associated with the provitamin A content in maize grain. Favorable alleles of *LcyE* were not detected in the studied material. Selected genotypes with favorable allele 1 of *CrtRB1* 3'TE functional marker (35 % of the samples) are of interest for maize breeding programs aimed at improving the grain quality.

Keywords: maize, carotenoids, DNA markers.

Введение. По данным Всемирной организации здравоохранения, витамин А является одним из наиболее дефицитных витаминов, необходимых для жизнедеятельности человека [1]. Однако в организме человека и животных он не синтезируется и, следовательно, должен поступать с пищей. Кукуруза – единственная из основных зерновых культур, способная накапливать значительное количество каротиноидов, которые являются главным источником провитамина А (про-А) [2]. Тем не менее, содержание про-А (β - и α -каротин, β -криптоксантин) обычно составляет только 10–20 % от общего объема каротиноидов зерна кукурузы, в то время как содержание лютеина и зеаксантина достигает 45 и 35 % соответственно [3]. Концентрацию данного провитамина можно повысить селекционным путем, используя природную генетическую изменчивость уровня каротиноидов в зерне кукурузы [4; 5]. Одной из основных проблем селекции кукурузы с высоким содержанием про-А является значительная стоимость анализа содержания компонентов каротиноидов в зерне методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Маркер-сопутствующая селекция, используя недорогие ДНК маркеры, тесно сцепленные с целевыми локусами, может помочь в ее решении. Последние достижения в области молекулярной биологии позволили выявить ключевые гены, участвующие в биосинтезе каротиноидов. Установле-

но, что у кукурузы решающую роль в данном процессе играют три гена – *Psy1*, *LcyE* и *CrtRBI*, которые кодируют основные ферменты биосинтетического цикла каротиноидов [6]. Фермент фитоеинсинтаза (кодируется геном *Psy1*) катализирует первый этап биосинтеза, ведущий к образованию фитоена из геранилгеранилпирофосфата [7]. Следующим ключевым этапом является циклизация ликопина. Ликопин-ε-циклаза (LCYE) и/или ликопин-β-циклаза (LCYB) замыкают молекулу ликопина в кольцо, формируя молекулы α- и β-каротина. β-каротингидроксилаза (CRTRB) катализирует превращение α- и β-каротина в зеаксантин/лютеин и β-криптоксантин/зеаксантин соответственно [8]. Увеличение содержания компонентов про-А связывают со снижением экспрессии генов *LcyE* и *CrtRBI*. Например, выявлены природные варианты мутантных аллелей *LcyE* с ограниченной функциональностью, связанные с перераспределением биосинтеза ликопина в сторону семейства β-каротинов, и как следствие с увеличением синтеза соединений про-А [9]. В гене *CrtRBI* с использованием ассоциативного картирования идентифицировано три полиморфных сайта, достоверно связанных с изменчивостью концентрации β-каротина в зерне кукурузы: 5'TE, InDel4 и 3'TE [10].

Целью нашего исследования было выявить генотипы с благоприятными аллелями генов *LcyE* и *CrtRBI*, ассоциированными с высоким уровнем про-А в зерне кукурузы, в коллекции образцов различного эколого-географического происхождения.

Материалы и методы исследования. В исследовании использовалась коллекция из 54 генотипов кукурузы различного эколого-географического происхождения, включающая 20 самоопыленных линий селекции РНДУП «Полесский институт растениеводства» (Гомельская обл., Беларусь), 10 самоопыленных линий из ГНУ «Всероссийский НИИ кукурузы» (г. Пятигорск, Россия), 22 образца селекции России, Молдовы, Украины, Италии, Венгрии, США и других стран из коллекции ГНУ «Всероссийский институт растениеводства» (г. Санкт-Петербург, Россия), 2 образца из Maize Genetics Cooperation Stock Center (USA). Выделение ДНК осуществляли из зерна при помощи набора реагентов Genomic DNA Purification Kit (Thermo Scientific) согласно инструкции производителя. Последовательности праймеров, специфичных к анализируемым аллелям генов *LcyE* и *CrtRBI*, представлены в табл. 1 [9; 10].

Т а б л и ц а 1. Последовательности олигонуклеотидов, использованные в исследовании

Праймер	Последовательность праймеров 5'-3'
<i>LcyE</i> 5'TE	F: AAGCAGGGAAGACATTCCAG R: GAGAGGGAGACGACGAGACAC
<i>LcyE</i> 3'Indel	F: ACCCGTACGTCGTTCATCTC R: ACCCTGCGTGGTCTCAAC
<i>CrtRBI</i> 3'TE	F: ACACCACATGGACAAGTTCG R1: ACACTCTGGCCCATGAACAC R2: ACAGCAATACAGGGGACCAG

Полимеразную цепную реакцию (ПЦР) проводили в амплификаторе Biometra Professional в условиях, оптимальных для каждого из праймеров (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Условия проведения ПЦР реакции

Этап	<i>LcyE</i> 5'TE		<i>LcyE</i> 3'Indel		<i>CrtRBI</i> 3'TE	
	T, °C	Время	T, °C	Время	T, °C	Время
Предварительная денатурация	94	5 мин	94	5 мин	94	5 мин
Денатурация	94	30 сек	94	60 сек	94	30 сек
Отжиг	60 – Δ0,5 цикл	30сек	59,9	60 сек	63 – Δ0,5 цикл	30сек
Элонгация	72	60 сек	72	60 сек	72	60 сек
Количество циклов	12		40		12	
Денатурация	94	30 сек			94	30 сек
Отжиг	58	30 сек			58	30 сек
Элонгация	72	60 сек			72	60 сек
Количество циклов	30				30	
Финальная элонгация	72	7 мин	72	5 мин	72	7 мин

Аmplифицированные фрагменты разделяли в 1,5 %-ном агарозном геле в 1×TAE буфере и документировали в системе GelDoc (BioRad). Размеры амплифицированных фрагментов определяли относительно маркера GeneRuler 100bp DNA Ladder Plus (Thermo Scientific).

Результаты и их обсуждение. Согласно литературным данным, оценка эффектов 3 полиморфизмов (*LcyE* 5'TE, *LcyE* 3'Indel и *CrtRBI* 3'TE) в 26 различных популяциях кукурузы показала, что благоприятные полиморфизмы *LcyE*, связанные со снижением функции этого гена, приводят к уменьшению соотношения каротиноидов α/β семейств на 0–30 % и увеличению содержания про-А. Также установлен статистически достоверный эффект *CrtRBI* 3'TE на повышение содержания β -каротина и общего содержания про-А вне зависимости от генетического состояния *LcyE*. Наличие благоприятного аллеля *CrtRBI* 3'TE в 2–10 раз увеличивало концентрацию β -каротина и общего про-А в зерне кукурузы [11].

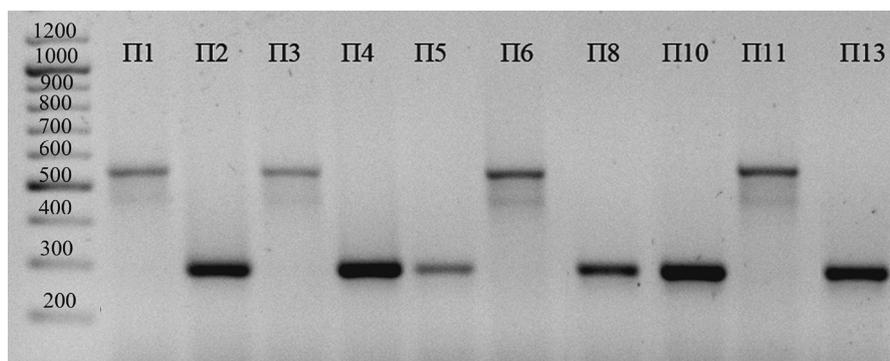
Нами изучено три ключевых полиморфизма генов *LcyE* и *CrtRBI*, ассоциированных с повышенным уровнем про-А в эндосперме зерна кукурузы (*LcyE* 5'TE, *LcyE* 3'Indel и *CrtRBI* 3'TE), в коллекции образцов кукурузы различного эколого-географического происхождения. *LcyE* 5'TE – инсерция мобильного элемента в 5'-нетранслируемый участок гена, затрагивающая промотор. В 5'TE регионе обнаружено присутствие четырех аллелей гена *LcyE*: аллель 1 (150 + 280 bp), 2 (250 bp), 3 (250 bp + 380 bp) и 4 (650 bp), первый и четвертый из которых ассоциированы с увеличением содержания каротиноидов β -семейства. *LcyE* 3'Indel – делеция в 3'-нетранслируемый участок гена. В 3' регионе выявлено два аллеля гена *LcyE*: 0 bp референсный аллель (399 + 502 bp); делеция 8 bp (144 + 502 bp), связанная с увеличением содержания β -каротиноидов [9].

Изучение 5'TE полиморфизма гена *LcyE* в коллекции из 54 генотипов кукурузы не выявило наличия благоприятных аллелей в гомозиготном состоянии у исследованных нами генотипов, и только один образец из коллекции ВИРа был гетерозиготой по благоприятному аллелю 4. При анализе полиморфизма *LcyE*-3'Indel у изученных нами образцов был выявлен продукт с электрофоретической подвижностью в диапазоне 115–130 bp, что указывает на отсутствие в 3' регионе благоприятного аллеля гена *LcyE* у данных генотипов.

В эндосперме кукурузы ген *CrtRBI* контролирует гидроксирование β -каротина в β -криптоксантин, а его аллели с пониженной активностью гидроксирования ассоциированы с повышенным содержанием β -каротина. В работе Azmach и соавт. показано высокое неравновесное сцепление ($R^2=0,76$) между полиморфизмами 3'TE и 5'TE гена *CrtRBI*, что позволяет использовать один маркер для снижения стоимости ПЦР-типирования [3]. Мы в своем исследовании изучали 3'TE полиморфизм гена *CrtRBI*, который охватывает 6-й экзон и 3'-UTR область и включает три аллеля: аллель 1 (543 bp, без инсерции), аллель 2 (296 + 875 bp, с инсерцией 325 bp), аллель 3 (296 + 1221 + 1880 bp, с инсерцией 1250 bp) [12]. В результате сравнения эффектов различных аллелей *CrtRBI* в работе Vabu и соавт. установлено, что аллель 1 благоприятно влияет на повышение концентрации β -каротина за счет снижения уровня транскрипционной экспрессии гена *CrtRBI*, тогда как аллели 2 и 3 вызывают неблагоприятные эффекты [11].

Изучение 3'TE полиморфизма гена *CrtRBI* в 54 образцах кукурузы нашей коллекции выявило наличие как благоприятного аллеля 1 (543 bp), так и неблагоприятного аллеля 2 (296 bp). Присутствия неблагоприятного аллеля 3 в исследованном нами материале не обнаружено (рисунок).

Анализ данных табл. 3 показывает, что большинство генотипов были гомозиготами по неблагоприятному аллелю 2 (64,9 %). Это не противоречит литературным данным, согласно которым частота встречаемости благоприятного аллеля *CrtRBI* в генофонде кукурузы незначительна. Следует отметить, что благоприятный аллель в генофонде кукурузы умеренного климата встречается значительно реже, чем у тропических линий [10]. В проанализированной коллекции благоприятный аллель 1 выявлен у 35 % образцов, из них гомозиготами были 18,4 %. Согласно результатам зарубежных ученых, гомозиготы по благоприятному аллелю накапливают в 4,6 раза больше β -каротина и в 2,3 раза больше про-А по сравнению с гомозиготами по неблагоприятному аллелю [11]. Больше всего таких генотипов нами обнаружено среди линий селекции Полеского института растениеводства (табл. 3, рисунок), что позволит использовать их в селекции, направленной на повышение качества зерна, в регионах умеренного климата.



Аллели гена *crtRBI* 3' ТЕ в линиях кукурузы селекции Полесского института растениеводства: линии П1, П3, П6, П11 имеют благоприятный аллель 1: 543 bp; линии П2, П4, П5, П8, П10, П13 – неблагоприятный аллель 2: 296 bp

Т а б л и ц а 3. Результаты типирования образцов кукурузы различного эколого-географического происхождения по 3' ТЕ полиморфизму гена *CrtRBI*

Происхождение образца	Количество генотипов, %		
	гомозигота по аллелю 1	гомозигота по аллелю 2	гетерозигота
Всероссийский институт растениеводства, Россия	1,8	26,0	13,0
Всероссийский НИИ кукурузы, Россия	1,8	13,0	3,7
Полесский институт растениеводства, Беларусь	13,0	24,1	0
Maize Genetics Cooperation Stock Center, США	1,8	1,8	0
Всего	18,4	64,9	16,7

У 16,7 % образцов благоприятный аллель 1 находился в гетерозиготном состоянии. Как правило, это генотипы коллекции ВИРа селекции ряда европейских стран (Венгрия, Италия, Россия, Украина, Молдова). Известно, что гетерозиготные генотипы содержат в 1,9 раза больше β -каротина и в 1,5 раза больше провитамина А по сравнению с гомозиготами по неблагоприятному аллелю 2. Содержание зеаксантина и β -криптоксантина у гетерозиготных генотипов и гомозигот по аллелю 2 было приблизительно на одном уровне [11].

Заключение. В результате изучения трех полиморфизмов (*LcyE* 5' ТЕ, *LcyE* 3' Indel и *CrtRBI* 3' ТЕ) у 54 образцов кукурузы различного эколого-географического происхождения выделены генотипы (35 % образцов), несущие благоприятный аллель 1 функционального маркера *CrtRBI* 3' ТЕ, который ассоциирован с высоким уровнем содержания про-А в зерне кукурузы. Проведенное исследование не выявило наличия благоприятных аллелей гена *LcyE* в данной коллекции. Изучение зарубежными учеными совместных эффектов двух генов *LcyE* и *CrtRBI* на содержание каротиноидов в эндосперме кукурузы показало, что *CrtRBI* оказывает гораздо больший эффект на концентрацию про-А, чем ген *LcyE*. Маркер-ассоциированный отбор по благоприятному аллелю *CrtRBI* может привести к быстрому увеличению общей концентрации про-А (в два и более раз), в то время как по благоприятному аллелю *LcyE* – только к 20–30 %-ному увеличению [11]. Таким образом, отобранные нами генотипы с благоприятным аллелем *CrtRBI*, представляют интерес для селекционных программ кукурузы, направленных на повышение качества зерна. Использование молекулярно-генетических маркеров для выявления генотипов кукурузы с высоким уровнем про-А позволяет исключить использование дорогостоящего ВЭЖХ анализа и тем самым значительно уменьшить трудоемкость и финансовые затраты на создание качественно новых гибридов кукурузы.

Список использованной литературы

1. Biofortification: a new tool to reduce micronutrient malnutrition / H. E. Bouis [et al.] // Food Nutr. Bull. – 2011. – Vol. 32, N 1. – P. 31–40.
2. Wurtzel, E. T. Genomics, genetics, and biochemistry of maize carotenoid biosynthesis / E. T. Wurtzel // Recent Adv. Phytochem. – 2004. – Vol. 38. – P. 85–110.

3. Marker-trait association analysis of functional gene markers for provitamin A levels across diverse tropical yellow maize inbred lines / G. Azmach [et al.] // *BMC Plant Biology*. – 2013. – Vol. 13. – P. 227–243.
4. Bouis, H. E. Biofortification – a sustainable agricultural strategy for reducing micronutrient malnutrition in the global South / H. E. Bouis, R. M. Welch // *Crop. Sci.* – 2010. – Vol. 50. – P. 20–32.
5. Pfeiffer, W. H. HarvestPlus: breeding crops for better nutrition / W. H. Pfeiffer, B. McClafferty // *Crop. Sci.* – 2007. – Vol. 47. – P. 88–105.
6. Metabolic engineering of carotenoid biosynthesis in plants / G. Giuliano [et al.] // *Trends Biotechnol.* – 2008. – Vol. 26. – P. 139–145.
7. Cloning and functional characterization of the maize carotenoid isomerase and b-carotene hydroxylase genes and their regulation during endosperm maturation / Q. Li [et al.] // *Transgenic Res.* – 2010. – Vol. 19. – P. 1053–1068.
8. Natural variation in the sequence of *PSY1* and frequency of favorable polymorphisms among tropical and temperate maize germplasm / Z. Fu [et al.] // *Theor. Appl. Genet.* – 2013. – Vol. 126. – P. 923–935.
9. Natural genetic variation in lycopene epsilon cyclase tapped for maize biofortification / E. C. Harjes [et al.] // *Science*. – 2008. – Vol. 319. – P. 330–333.
10. Rare genetic variation at *Zea mays crtR1* increases β -carotene in maize grain / J. Yan [et al.] // *Nature Genetics*. – 2010. – Vol. 42. – P. 322–327.
11. Validation of the effects of molecular marker polymorphisms in *LcyE* and *CrtR1* on provitamin A concentrations for 26 tropical maize populations / R. Babu [et al.] // *Theor. Appl. Genet.* – 2013. – Vol. 126. – P. 389–399.
12. Assessment of *crtR1* polymorphism associated with increased β -carotene content in maize (*Zea mays* L.) seeds / D. T. Selvi [et al.] // *Food Biotechnology*. – 2014. – Vol. 28. – P. 41–49.

Поступило в редакцию 23.11.2015

УДК 595.384.16: 591.134

А. В. АЛЕХНОВИЧ¹, Э. Х. ГУКАСЯН²

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РОСТА ДЛИННОПАЛОГО РАКА БЕЛОРУССКОГО оз. СОМИНСКОЕ И АРМЯНСКОГО оз. СЕВАН

(Представлено членом-корреспондентом В. П. Семенченко)

¹НПЦ НАН Беларуси по биоресурсам, Минск, Беларусь
alekhnovichav@gmail.com

²Институт гидроэкологии и ихтиологии Научного центра зоологии
и гидроэкологии НАН Армении, Ереван, Армения
e_ghukasyan@yahoo.com

Рост массы тела длиннопалого рака *Astacus leptodactylus* оз. Соминское (Беларусь) и оз. Севан (Армения) описан уравнением Берталанфи. Для определения скорости роста раков исследуемых озер уравнения роста массы про дифференцированы и определены средние приросты массы за год. Средняя годовая скорость роста для возрастных групп 2–7 лет составляла в популяции оз. Соминское $12,10 \pm 2,15$ г, в популяции оз. Севан – $10,23 \pm 2,62$ г. Различия между средними значениями приростов статистически не достоверны.

Ключевые слова: длиннопалый рак, рост, Армения, Беларусь.

A. V. ALEKHNOVICH¹, E. Kh. GHUKASYAN²

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE NARROW-CLAWED CRAYFISH GROWTH PATTERNS IN LAKE SOMINSKOE IN BELARUS AND IN LAKE SEVAN IN ARMENIA

¹Scientific and Practical Center for Bioresources of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
alekhnovichav@gmail.com

²Institute of Hydroecology and Ichthyology of Scientific Center of Zoology and Hydroecology
of the National Academy of Sciences of Armenia, Yerevan, Armenia
e_ghukasyan@yahoo.com

The growth rate of narrow-clawed crayfish in Lake Sominskoe (Belarus) and Lake Sevan (Armenia) is defined as the derivative of the Bertalanffy equation of growth. The average annual growth rate for the age group of 2–7 years was 12.0 ± 2.15 grams in Lake Sominskoe, 10.23 ± 2.62 grams in Lake Sevan. The difference between the average values was not statistically significant.

Keywords: narrow clawed crayfish, growth, Belarus, Armenia.

Введение. Длиннопалый рак *Astacus leptodactylus* является важным коммерческим видом, ежегодный вылов которого в мире исчисляется несколькими тысячами тонн [1].

В Беларуси наиболее продуктивные популяции длиннопалого рака создают годовую продукцию облавливаемой части популяции, близкую к $8,5$ г/м² [2]. Одной из таких многочисленных популяций является популяция длиннопалого рака оз. Соминское. В облавливаемой части популяции в озере доминируют раки в возрасте 3 лет.

В Армении длинопалый рак был вселен в 1980-е годы [3]. Анализ размерно-возрастного состава популяции рака в период 2004–2011 гг. показал, что в озере Севан модальную возрастную группу составляли особи 4 лет. В отмеченный период зарегистрирована тенденция к омоложению популяции и сокращению промысловых запасов рака, что является следствием усиления воздействия промысла на популяцию рака.

Продукция популяций обеспечивается величинами прироста ее особей. У раков рост взаимосвязан с линькой. Особенности роста определяются как длительностью межлиночного периода

и количеством линек, так и приростом за линьку. Факторы окружающей среды влияют как на линьку, так и на рост, что делает оценку величин прироста на уровне особи у раков чрезвычайно вариабельной. Для анализа скорости роста особей можно использовать данные по групповому росту линейных размеров особей, которые впоследствии можно перевести в единицы массы. Для популяций оз. Севан и оз. Соминское данные по линейному групповому росту особей, описанные уравнением Берталанфи, представлены в [4]. Эти данные можно положить в основу определения скорости роста особей и сравнить их в рассматриваемых популяциях.

Материалы и методы исследования. Раков измеряли от острия роострума до конца тельсона с точностью до 1 мм и взвешивали до десятых долей грамма. Соотношение между линейными размерами (L , см) и массой особи (W , г) описывали уравнением вида $W = aL^b$, где a и b – коэффициенты.

Групповой линейный рост особей популяции длиннопалого рака оз. Севан и оз. Соминское описывается уравнениями [4]

$$L_t = 15,34(1 - e^{-0,312t}) \text{ для оз. Соминское} \quad (1)$$

и

$$L_t = 14,50(1 - e^{-0,347t}) \text{ для оз. Севан.} \quad (2)$$

С учетом зависимости массы от длины особей определяли зависимость роста массы особи от возраста, и далее, взяв производную от полученного уравнения, определяли приросты [5].

Результаты и их обсуждение. Соотношение между длиной особей (L , см) и массой (W , г) у раков оз. Соминское аппроксимируется функцией

$$W = 0,025L^{3,056}, R^2 = 0,96. \quad (3)$$

У раков оз. Севан

$$W = 0,041L^{2,852}, R^2 = 0,92. \quad (4)$$

L_∞ в (1) равно 15,34 см. Подставим в (3) длину особи, равную 15,34 см, получим $W_\infty = 105,153$ г. Рассчитанное таким же образом значение асимптотической величины W_∞ для оз. Севан равно 84,141 г.

Уравнение группового роста массы особи для раков оз. Соминское будет иметь вид

$$W_t = 105,153(1 - e^{-0,312t})^{3,056}. \quad (5)$$

Для раков оз. Севан –

$$W_t = 84,141(1 - e^{-0,347t})^{2,852}. \quad (6)$$

Для определения скорости роста раков исследуемых озер продифференцируем (5) и (6):

$$dW / dt = 105,153 \cdot 3,056(1 - e^{-0,312t})^{2,056} \cdot 0,312e^{-0,312t}, \quad (7)$$

$$dW / dt = 84,141 \cdot 2,852(1 - e^{-0,347t})^{1,852} \cdot 0,347e^{-0,347t}. \quad (8)$$

Скорость роста раков оз. Соминское определяется (7), оз. Севан – (8).

Уравнения (7) и (8) позволяют определить скорости роста массы тела раков в любой момент времени t (таблица).

Средние значения годовой скорости роста массы тела в популяциях длиннопалого рака озер Соминское и Севан

Озеро	Возраст рака, лет					
	2	3	4	5	6	7
Соминское, г · год ⁻¹	11,08	14,08	14,43	13,06	11,15	8,79
Севан, г · год ⁻¹	11,52	13,07	12,27	10,22	8,06	6,27

Средняя годовая скорость роста для всех рассматриваемых возрастных групп составляла в популяции оз. Соминское $12,10 \pm 2,15$ г, в популяции оз. Севан – $10,23 \pm 2,62$ г. Различия между средними значениями приростов статистически не достоверны ($t = 1,34, p = 0,21$).

Активным промыслом охватываются возрастные группы 4 и более лет.

Для промысловой части популяции средние приросты будут иметь значения $11,86 \pm 2,45$ г и $9,20 \pm 2,60$ г для оз. Соминское и оз. Севан соответственно. Различия в годовой скорости роста особей промысловой части популяции не достоверны ($t = 1,48, p = 0,19$).

Максимальная скорость годового роста у раков оз. Соминское отмечается на четвертом году жизни, у раков оз. Севан – на третьем. С возрастом скорость роста снижается.

Рост раков вариабелен, поскольку определяется как частотой линек, так и приростом за линьку. Эти две переменные высоко изменчивы. Подчас размеры особей смежных годовых групп перекрываются. Использование уравнения группового роста Бергаланфи позволяет проводить сравнение роста по средним значениям и делать достоверные выводы.

Различия в зависимости массы тела от длины особей (3), (4) показывают, что увеличение массы тела с увеличением линейных размеров в течение жизни у длиннопалого рака озера Соминское и Севан не будет идти сходным образом. Сравнение роста особей в этом случае следует проводить по массе как интегральному показателю.

Популяции длиннопалого рака озера Соминское и Севан далеко отстоят друг от друга, существуют в разных условиях и тем не менее характеризуются сходной скоростью роста.

Ранее было показано [6], что температурный режим сравниваемых озер во время вегетационного периода сопоставим. Озеро Севан находится значительно южнее белорусского озера, но сходство температурных условий объясняется высоким расположением оз. Севан над уровнем моря. Возможно, температура является определяющим фактором роста длиннопалого рака фактором.

Таким образом, годовые приросты в популяциях раков озера Соминское и Севан достоверно не различаются, несмотря на различия в широте расположения озер и их нахождении над уровнем моря.

Работа финансировалась международным грантом № Б14АРМ-002 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Список использованной литературы

1. Harlioğlu, M. M. The harvest of the freshwater crayfish *Astacus leptodactylus* Eschscholtz in Turkey: harvest history, impact of crayfish plague, and present distribution of harvested populations / M. M. Harlioğlu // Aquaculture Intern. – 2008. – Vol. 16. – P. 351–360.
2. Алехнович, А. В. Продукция промысловой части популяции длиннопалого рака Светлогорского водохранилища / А. В. Алехнович, В. Ф. Кулеш // Природные ресурсы. – 2005. – № 3. – С. 29–37.
3. Hovhannisyán, R. Some ecological peculiarities of lake Sevan Higher Crustacea, *Pontastacus leptodactylus* Esch. / R. Hovhannisyán, E. Ghukasyán // Lake Sevan: problems and strategies of action: Proc. of the Intern. Conf., 13–16 October 1996. – Sevan, Armenia, 1996. – P. 99–101.
4. Алехнович, А. В. Особенности группового роста особей в популяциях длиннопалого рака *Astacus leptodactylus* / А. В. Алехнович // Гидробиол. журн. – 2015. – № 5. – С. 3–16.
5. Алимов, А. Ф. Введение в продукционную гидробиологию / А. Ф. Алимов. – Л., 1989.
6. Алехнович, А. В. Размерная структура, динамика полового созревания и плодовитость длиннопалого рака *Astacus leptodactylus* водоемов Беларуси и Армении / А. В. Алехнович, Э. Х. Гукасян // Гидробиол. журн. – 2013. – № 5. – С. 54–66.

Поступило в редакцию 15.02.2016

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 621.891:620.22

*В. А. КОВТУН¹, В. Н. ПАСОВЕЦ², член-корреспондент Ю. М. ПЛЕСКАЧЕВСКИЙ³,
М. МИХОВСКИЙ⁴, А. И. ХАРЛАМОВ⁵*

**ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГИБРИДНЫХ НАНОПОЛНЕННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ
ПОРШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ**

¹Гомельский инженерный институт МЧС Республики Беларусь, Гомель, Беларусь
vadimkov@yandex.ru

²Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь, Минск, Беларусь
pasovets_v@mail.ru

³Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Беларусь
pleskym@mail.ru

⁴Институт механики Болгарской академии наук, София, Болгария
nntdd@abv.bg

⁵Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина
dep73@ipms.kiev.ua

Исследованы триботехнические и прочностные характеристики гибридных композиционных материалов на основе порошковых систем «медь–омедненный политетрафторэтилен–наноструктуры углерода». Показано, что введение наноструктур углерода и плакированного металлом политетрафторэтилена (ПТФЭ) в порошковую металлическую матрицу композита при его формировании методом электроконтактного спекания позволяет получить материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. По критериям прочности и износостойкости установлено, что оптимальное содержание частиц омедненного ПТФЭ в исследованных композиционных материалах с порошковой медной матрицей составляет 5–6 мас. %, а наноструктурного углеродного наполнителя – 0,06–0,07 мас. %.

Ключевые слова: нанонаполненные металлополимерные композиты, триботехнические и механические характеристики.

V. A. KOVTUN¹, V. N. PASOVETS², Yu. M. PLESKACHEVSKY³, M. MIHOVSKI⁴, A. I. HARLAMOV⁵

**TRIBOENGINEERING AND STRENGTH CHARACTERISTICS OF THE HYBRID
NANOFILLED METAL–POLYMER POWDER COMPOSITES**

¹Gomel Engineering Institute of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Gomel, Belarus
vadimkov@yandex.ru

²Institute for Command Engineers of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
pasovets_v@mail.ru

³V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Gomel, Belarus
pleskym@mail.ru

⁴Institute of Mechanics at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria
nntdd@abv.bg

⁵I. N. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine
dep73@ipms.kiev.ua

Triboengineering and strength properties of hybrid composite materials based on copper–copper-plated polytetrafluoroethylene–carbon nanostructure power systems are investigated. It is shown that the introduction of carbon nanostructures and metal-plated polytetrafluoroethylene (PTFE) into a metal powder matrix of composite, when it is formed by the electrocontact sintering method, allows obtaining materials with high-performance characteristics. By the criteria of strength and wear resistance it is established that the optimal content of copper-plated PTFE particles in the investigated composites with powder copper matrix is 5–6 wt. % and of a carbon nanostructured filler – 0.06–0.07 wt. %.

Keywords: nanofilled metal-polymer composites, tribological and mechanical characteristics.

Введение. Материалы, применяемые для изготовления деталей узлов трения, во многом определяют ресурс работы машин и механизмов, а проблема разработки новых композиционных материалов, способных адаптироваться к условиям эксплуатационного воздействия и обеспечивать повышенную надежность и долговечность узлов и агрегатов, представляет собой научный и практический интерес как с точки зрения машиностроения, так и с точки зрения современного материаловедения [1; 2]. Именно поэтому получение и исследование свойств композитов, разработанных на основе методов управления структурой и свойствами машиностроительных материалов на наноструктурном уровне, с целью обеспечения надежности и безопасности работы технических систем, а также сопутствующее повышение конкурентоспособности продукции машиностроения, относятся к числу приоритетных направлений научно-технической деятельности [3; 4].

Современным машиностроением все в больших объемах используются порошковые металлополимерные композиционные материалы на основе металлической матрицы для изготовления деталей узлов трения, обеспечивающих заданный эксплуатационный ресурс работы машин и механизмов. Однако металлополимерные композиты, обладая высокими триботехническими характеристиками, по сравнению с традиционно используемыми материалами для производства деталей узлов трения, имеют невысокие показатели прочности и жесткости при сжатии, что объясняется разупрочнением металлической матрицы при введении полимерного наполнителя. Наиболее рациональным путем повышения прочностных характеристик металлополимерных композитов является применение плакированных металлом матрицы частиц полимера, а также введение в состав материалов наноструктур углерода в виде углеродных нанотрубок (УНТ) и луковичных наноструктур углерода (ЛНУ), которые, играя роль наполнителя, повышают прочность, износостойкость и теплостойкость нанокompозита [5; 6].

Композиционные материалы на основе меди получили широкое распространение в связи с их высокими антифрикционными свойствами, электропроводностью и коррозионной стойкостью. Указанные свойства обеспечили эффективное их применение в узлах трения машин и механизмов, а также в электротехнике в качестве скользящих токосъемных контактов. Следует отметить, что медь обладает умеренной склонностью к схватыванию, хорошей пластичностью, высокими тепло- и электропроводностью, относительной дешевизной [7; 8].

Одним из перспективных путей получения таких материалов является электроконтактное спекание, относящееся к числу наиболее активно развивающихся экологически чистых ресурсосберегающих технологий получения композитов и покрытий на их основе. При этом коэффициент использования материалов при изготовлении деталей узлов трения по технологии электроконтактного спекания составляет 0,96–0,98 [9; 10].

Цель работы – оптимизация компонентного состава гибридных композиционных материалов, полученных из порошковых систем «медь–плакированный медью полимер–углеродный наноструктурный наполнитель», по критериям прочности, износостойкости и антифрикционности на основе исследования их триботехнических и физико-механических характеристик.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных компонентов порошковой системы использовали порошок меди ПМС-1 (ГОСТ 4960–09) с крупностью частиц 45–63 мкм. Гранулометрический состав медного порошка определяли ситовым анализом в соответствии с ГОСТ 18318–94. В качестве наноразмерного наполнителя применяли наноструктуры углерода в виде УНТ и ЛНУ, синтезированные методом пиролиза бензола в ИПМ НАН Украины [11]. Причем наноструктурный углеродный наполнитель представлял собой композицию, состоящую из 20 % УНТ и 80 % ЛНУ. Количество наноструктур углерода в исследуемых образцах материала составляло от 0 до 0,1 мас. %. В качестве полимерного наполнителя с учетом высоких температур начала термоокислительной деструкции использовали порошок политетрафторэтилена (ПТФЭ) (ГОСТ 1007–80), плакированный оболочкой меди толщиной от 5 до 7 мкм.

Процесс традиционного смешивания компонентов порошковой композиции для повышения степени равномерного распределения наноразмерных и микроразмерных дисперсных компонентов в порошковой медной матрице был заменен процессом механической активации в специально разработанном смесителе активаторе порошковых материалов [12]. Отличительной особенностью

данного устройства является комбинированное силовое и вибрационное воздействия на порошковую композиционную систему.

С помощью дозатора-смесителя [13] получали предварительно высушенный до влажности 3 % порошковый материал и формировали заготовки. Затем сформированные заготовки помещали между двумя электродами опытно-промышленной установки УНП 684, разработанной на базе машины шовной сварки [14]. Заготовки сжимали пневмоцилиндрами с усилием 9500 Н и пропускали переменный электрический ток частотой 50 Гц в виде импульсов, описываемых неполной синусоидой, длительность которых составляла 0,75 ее периода, соответственно длительность паузы составляла 0,25 периода синусоиды. Сила тока составляла около 18 кА. В результате осуществлялось спекание исходных компонентов порошкового материала. Необходимую длительность импульса устанавливали на блоке управления установки УНП 684.

Предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 25.503–97 на универсальной испытательной машине Instron 5567 (США), а модуль Юнга композиционных материалов исследовали с помощью нанотестера FISCHERSCOPE H100C (Германия).

Триботехнические испытания порошковых металлополимерных гибридных композиционных материалов, формируемых методом электроконтактного спекания, проводили на машине трения СМЦ-2 по схеме «вал–частичный вкладыш» при нагрузке 1,5 МПа и скорости скольжения 1,5 м/с при температуре окружающей среды 293 К. Контртелом служили ролики диаметром 40 мм и шириной 12 мм, изготовленные из стали 45 ГОСТ 1050–88, закаленные до 44 HRC, с шероховатостью поверхности трения по $R_a = 0,3–0,4$ мкм. Поверхности трения образцов покрытий перед испытанием обезжиривались в ацетоне (ГОСТ 2603–79) или бензине (ГОСТ 2084–77) и прирабатывались при нагрузке 100 кПа в течение времени, необходимого для создания дорожки трения не менее, чем на 90 % поверхности покрытия. Значения коэффициента трения и интенсивности изнашивания композиционных порошковых материалов определялись для режима установившегося трения без смазки.

Каждое представленное значение исследуемых характеристик гибридных наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов – среднее трех измерений.

Результаты и их обсуждение. Проведенный комплекс экспериментов позволил исследовать влияние состава композиционных материалов на основе порошковой меди, частиц омедненного ПТФЭ и наноструктур углерода на их триботехнические и физико-механические характеристики. Так, на рис. 1 представлены зависимости коэффициента трения и интенсивности изнашивания порошкового металлополимерного гибридного композита от содержания углеродного наноструктурного наполнителя. Как видно, при увеличении содержания углеродного наноструктурного наполнителя в исходной порошковой системе от 0 до 0,1 мас. % при содержании омедненного полимера в количестве 6 мас. % коэффициент трения монотонно снижается с 0,28 до 0,09. В то же время зависимость интенсивности изнашивания материала от содержания наноструктурного наполнителя носит экстремальный характер с минимумом. Минимальной интенсивностью изнашивания, равной 0,08 мкм/км, обладает композиционный материал с содержанием углеродного наноструктурного наполнителя порядка 0,07 мас. %. При дальнейшем увеличении количества частиц углеродного нанонаполнителя наблюдается рост исследуемого параметра и при его содержании 0,1 мас. % достигает значений 0,26–0,27 мкм/км, практически соответствующих материалу с содержанием углеродного наноструктурного наполнителя 0,01 мас. %. Таким образом, снижение интенсивности изнашивания материала при применении наноструктур углерода обеспечивается за счет их специфического движения по поверхности трения материала. В [15] на основании результатов микроструктурных исследований показано, что наночастицы углерода перемещаются по поверхности трения износостойкого материала в бороздах, образуемых ими под действием нагрузок и сил трения, что способствует снижению коэффициента трения. При этом низкая интенсивность изнашивания композита в режиме самосмазывания обеспечивается за счет сведения к минимуму числа участков касания микровыступов сопряженных поверхностей и подавления процесса развития узлов схватывания, что происходит благодаря распределению и перемещению частиц углерода по поверхности трения образцов.

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности изнашивания и коэффициента трения материала от содержания полимерного наполнителя. Как видно, характер изменения коэффициента трения при увеличении содержания омедненного полимера от 0 до 10 мас. % в композиционном материале, содержащем 0,07 мас. % наноструктурного углеродного наполнителя, аналогичен выше описанному. Зависимость интенсивности изнашивания также носит экстремальный характер. Минимальной интенсивностью изнашивания обладает композиционный материал с содержанием порядка 6 мас. % частиц ПТФЭ, а дальнейшее увеличение количества дисперсного полимера приводит к ухудшению исследуемой характеристики.

Зависимости предела прочности при сжатии и модуля Юнга композиционных материалов от содержания наноструктурного углеродного наполнителя характеризуются максимальными значениями, наблюдаемыми при 0,06–0,07 мас. % (рис. 3). Так, установлено, что увеличение содержания наноструктур углерода до 0,07 мас. % ведет к повышению значений предела прочности при сжатии до 179 МПа и модуля Юнга до 76 ГПа. Данный эффект можно объяснить проявлением механизма упрочнения, который обусловлен процессом армирования зон контактного взаимодействия поверхностей частиц металлической матрицы частицами наноструктур углерода. При пропускании электрического тока через порошковую матрицу происходит проникновение жидкой фазы металла, образующейся частично в зонах контактного взаимодействия поверхностей порошковой меди, в поры формируемого композита под действием пинч-эффекта и эффекта теплового удара, которые возникают при получении материалов по технологии электроконтактного спекания. После кристаллизации металла в зонах контактного взаимодействия образуются дополнительные армирующие связи, повышающие прочность материала. Данный механизм подтвер-

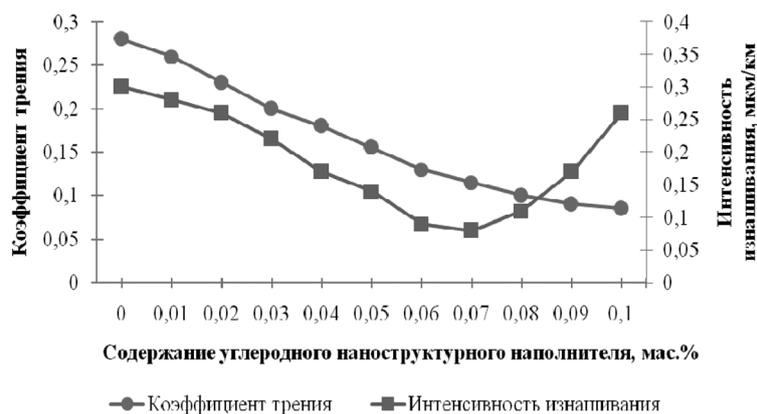


Рис. 1. Зависимости коэффициента трения и интенсивности изнашивания порошкового металлополимерного гибридного композита от содержания углеродного наноструктурного наполнителя

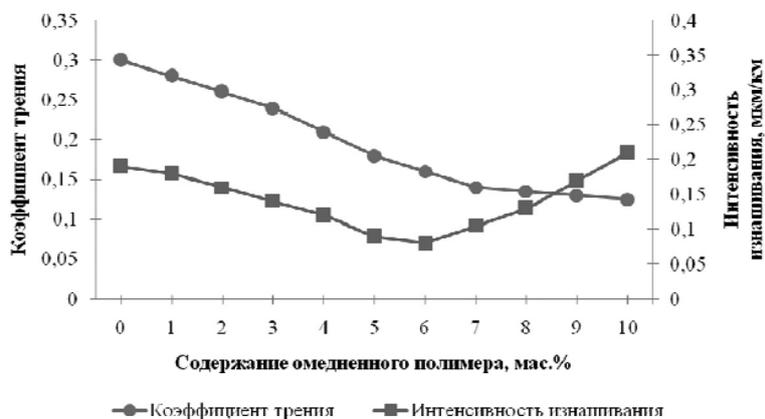


Рис. 2. Зависимости коэффициента трения и интенсивности изнашивания порошкового металлополимерного гибридного композита от содержания омедненного политетрафторэтилена

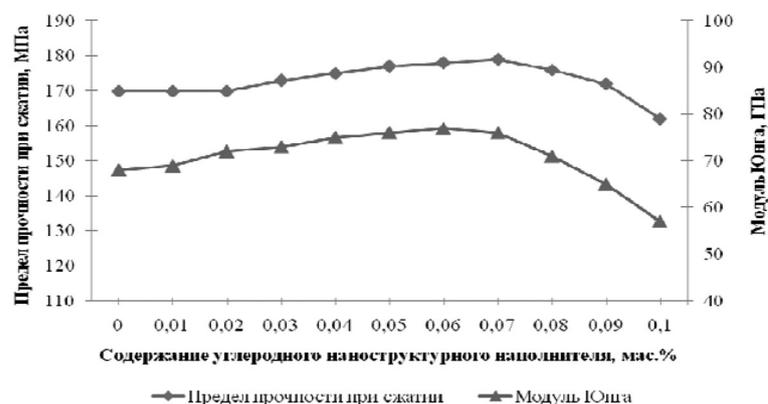


Рис. 3. Зависимости предела прочности при сжатии и модуля Юнга порошкового металлополимерного гибридного композита от содержания углеродного наноструктурного наполнителя

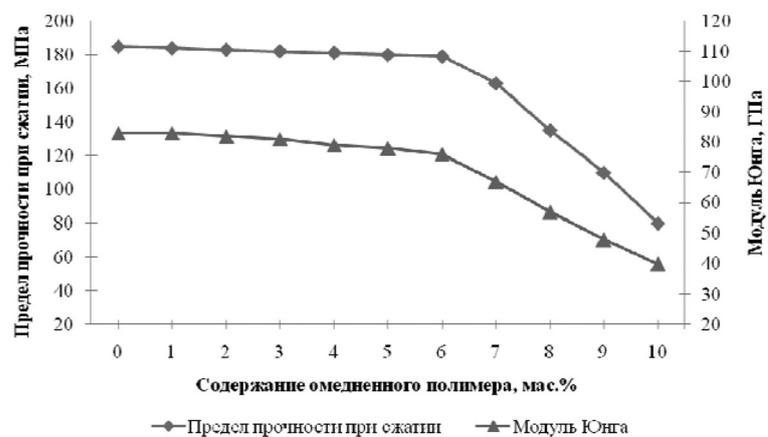


Рис. 4. Зависимости предела прочности при сжатии и модуля Юнга порошкового металлополимерного гибридного композита от содержания омедненного политетрафторэтилена

ждается результатами микроструктурных исследований, полученными методами электронной микроскопии и опубликованными в работе [14]. Однако при дальнейшем увеличении содержания наноструктурного углеродного наполнителя происходит снижение предела прочности материала, вероятно, за счет уменьшения числа контактов металл–металл, что приводит к некоторому разупрочнению металлической порошковой матрицы.

При увеличении содержания частиц омедненного полимерного наполнителя в композиционном материале от 0 до 6 мас. % происходит медленное снижение значений предела прочности при сжатии до значений, равных 178–181 МПа (рис. 4). При содержании частиц омедненного полимера в композите более 6 мас. % значения данной характеристики резко ухудшаются, что связано с процессами разупрочнения металлической порошковой матрицы. Анализ результатов исследований модуля Юнга гибридных нанонаполненных металлополимерных материалов, сформированных из порошковой системы «медь–омедненный ПТФЭ–наноструктуры углерода», позволил установить, что композиции данного класса позволяют вводить в свой состав практически в два раза больше антифрикционного полимерного наполнителя при сохранении достаточно высоких значений физико-механических характеристик по сравнению с композитами, включающими неомедненные частицы политетрафторэтилена. Так, композиты, содержащие 5–6 мас. % омедненного ПТФЭ и 0,06–0,07 мас. % наноструктурного углеродного наполнителя, характеризуются значениями модуля Юнга 75–77 ГПа (рис. 4). Дальнейшее повышение содержания как омедненного полимерного наполнителя, так и наноструктурного углеродного наполнителя в порошковой композиционной системе характеризуется снижением значений модуля Юнга гибридных композитов.

Заключение. На основании комплекса проведенных исследований и анализа полученных результатов установлены зависимости триботехнических и физико-механических характеристик гибридных композиционных материалов на основе порошковых систем «медь–омедненный ПТФЭ–наноструктуры углерода» от содержания наноструктур углерода и частиц омедненного полимера. Показано, что введение углеродного наноструктурного наполнителя и плакированного металлом матрицы ПТФЭ в порошковую металлическую матрицу композита повышает предел прочности при сжатии и модуль Юнга, снижает коэффициент трения и интенсивность изнашивания при оптимальном соотношении компонентов в порошковой смеси. Анализ результатов исследований показал, что оптимальным компонентным составом по критериям прочности, износостойкости и антифрикционности обладают порошковые металлополимерные гибридные композиты, содержащие 5–6 мас. % омедненного полимера и 0,06–0,07 мас. % углеродного наноструктурного наполнителя.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ по проекту № T15MC-010.

Список использованной литературы

1. Козырева, Л. В. Ресурсосберегающие нанотехнологии на предприятиях технического сервиса / Л. В. Козырева. – Тверь: ТГТУ, 2010. – 188 с.
2. Суслов, А. Г. Термофлуктуационная модель изнашивания поверхностей трения твердых тел при граничной смазке / А. Г. Суслов, С. П. Шеф, М. И. Прудников // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2008. – № 10. – С. 40–47.
3. Мэттьюз, Ф. Механика и технология композитных материалов / Ф. Мэттьюз, Р. Роллингс. – М.: Техносфера, 2010. – 253 с.
4. Витязь, П. А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / П. А. Витязь, Н. А. Свидуневич. – Минск: Вышэйш. шк., 2010. – 302 с.
5. Новые направления практического использования наноструктурированных композиционных материалов и покрытий с металлической матрицей / В. Ковтун [и др.] // Научни известия на НТСМ. – 2012. – Т. 20, № 1(133). – С. 245–251.
6. Моделирование термонапряженного состояния зон контактного взаимодействия «микродисперсная медь–углеродные нанотрубки» в процессе электроконтактного спекания нанонаполненных порошковых систем / В. А. Ковтун [и др.] // Научни известия на НТСМ. – 2013. – Т. 21, № 2(139). – С. 79–83.
7. Федорченко, И. М. Композиционные спеченные антифрикционные материалы / И. М. Федорченко, Л. И. Пугина. – Киев: Наук. думка, 1980. – 404 с.
8. Джонс, В. Д. Основы порошковой металлургии: Свойства и применение порошковых материалов / В. Д. Джонс; под ред. М. Ю. Бальшина. – М.: Мир, 1965. – 390 с.
9. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов / К. Е. Белявин [и др.]. – Минск: Ремико, 1997. – 180 с.
10. Витязь, П. А. Основы нанесения износостойких, коррозионно-стойких и теплозащитных покрытий / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов. – Минск: Беларуская навука, 2006. – 363 с.
11. Синтез луковичных наноструктур углерода при пиролизе ароматических углеводородов / А. И. Харламов [и др.] // Докл. НАН Украины. – 2006. – № 3. – С. 97–103.
12. Смеситель-активатор порошковых материалов: пат. 10409 Респ. Беларусь, МПК В 02С 17/16 / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун; заяв. ГИИ МЧС РБ. – № u 20140184; заявл. 19.05.14; опубл. 30.12.14 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 6. – С. 184–185.
13. Дозатор-смеситель для порошковых материалов: пат. 10564 Респ. Беларусь, МПК G01F 11/00, B65D 88/68 / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун, Р. Л. Горбачевич; заяв. ГИИ МЧС РБ. – № u 20140326; заявл. 09.09.14; опубл. 28.02.15 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2015. – № 1. – С. 159–160.
14. Ковтун, В. А. Металлоуглеродные композиционные порошковые материалы для ответственных узлов машин и механизмов / В. А. Ковтун, В. Н. Пасовец, Ю. М. Плескачевский. – Гомель: БелГУТ, 2013. – 283 с.
15. Пасовец, В. Н. Получение, свойства и безопасность композитов на основе порошковых металлов и наноструктур углерода / В. А. Ковтун, В. Н. Пасовец, Ю. М. Плескачевский. – Гомель: БелГУТ, 2011. – 200 с.

Поступило в редакцию 06.04.2016

УДК 338.2:658.5

Н. Э. ТРУСЕВИЧ, С. А. НИЧИПОРОВИЧ, М. И. КУЛАК

**ИМИТАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЛАНИРОВАНИЯ
И РЕАЛИЗАЦИИ УПРАВЛЕНЧЕСКОГО ЦИКЛА
В СОВРЕМЕННЫХ ОРГАНИЗАЦИОННЫХ СТРУКТУРАХ**

(Представлено членом-корреспондентом Г. И. Ганушем)

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
trusevich@belstu.by; nichiporovich@belstu.by; kulak_mi@tut.by*

Изложены принципиальные вопросы имитационно-аналитического моделирования управленческого цикла в организационных структурах управления с применением аппарата классической аналитической стратегии. Предложенная модель дает возможность получения количественной оценки оптимальности планирования и реализации управленческого цикла. Проведен сравнительный анализ линейных, функциональных и сетевых структур управления по критерию оптимальности организационного планирования.

Ключевые слова: имитационно-аналитическая модель, управленческий цикл, организационные структуры управления, аналитическая стратегия.

N. E. TRUSEVICH, S. A. NICHIPOROVICH, M. I. KULAK

**SIMULATION AND ANALYTICAL MODEL OF PLANNING AND REALIZATION
OF THE ADMINISTRATIVE CYCLE IN MODERN ORGANIZATIONAL STRUCTURES**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus
trusevich@belstu.by; nichiporovich@belstu.by; kulak_mi@tut.by*

The principles of simulation and analytical modeling of an administrative cycle in organizational structures of management with use of the classical analytical strategy are stated. The offered model gives the chance of receiving a quantitative assessment of an optimality of planning and realization of an administrative cycle. A comparative analysis of linear, functional and network structures of management through the optimality criterion of organizational planning has been made.

Keywords: imitating and analytical model, administrative cycle, organizational structures of management, analytical strategy.

Введение. Теория и практика управления выработали ряд принципов планирования. Среди них основными являются эффективность, обоснованность, оптимальность, системность, комплексность [1; 2]. Выполнение указанных принципов в той или иной степени при анализе и проектировании организационных структур позволяет судить об уровне планирования.

В традиционных моделях при планировании и реализации управленческого цикла предполагается, что достигаемый результат пропорционален затратам. С другой стороны, практика управления выработала ряд правил и принципов, которые свидетельствуют, что связь между результатом управления и затратами существенно нелинейная. Примером этого может быть известный принцип Парето. Более детально данная проблема проработана в классической аналитической стратегии [3]. В рамках этой стратегии задача управления рассматривается как стратегическая операция, процесс реализации которой подразделяется на три фазы, связанные между собой критическими точками. Однако в аналитической стратегии рассматриваются только качественные аспекты проблемы.

Цель работы – количественное описание и анализ нелинейной связи между затратами на управленческий цикл и достигаемым результатом при планировании и реализации управленческого цикла в различных организационных структурах управления.

© Трусевич Н. Э., Ничипорович С. А., Кулак М. И., 2016.

Постановка задачи. В рассматриваемой задаче объект управления характеризуется определенным в n -мерном пространстве показателей вектором состояния X , координатами которого является совокупность переменных состояния x_1, x_2, \dots, x_n :

$$X = (x_1, x_2, \dots, x_n),$$

где, например, x_1 – прибыль, млн руб.; x_2 – себестоимость; x_3 – коэффициент оборачиваемости оборотных средств и другие показатели оценки финансово-хозяйственной деятельности предприятия [1].

Задача управления заключается в том, чтобы перевести объект управления из точки в фазовом пространстве состояний с вектором X_A в точку с вектором X_B . При этом переход из A в B рассматривается как фазовый переход $X_A \Rightarrow X_B$.

Управляющие воздействия u_1, u_2, \dots, u_m , обеспечивающие данный переход, описываются определенным в m -мерном пространстве вектором управления U

$$U = (u_1, u_2, \dots, u_m),$$

где, например, u_1 – выпуск продукции в натуральном выражении; u_2 – объем реализованной продукции, млн руб.

Однако рассмотрение с позиций количественного анализа требует построения алгоритма расчета затрат на реализацию операций управленческого цикла z . В имитационной модели [1], разработанной для моделирования управленческого цикла, затраченное на выполнение каждой операции время выражалось в безразмерных относительных единицах – баллах. Такой подход фактически соответствует использованию известного нормативного метода проектирования и планирования управленческого цикла.

В соответствии с принципом суперпозиции [3] время z , затраченное на фазовый переход $X_A \Rightarrow X_B$ посредством реализации управляющего воздействия u , можно представить в виде суммы линейных вкладов от операций управленческого цикла z_i

$$z(t) = \sum_{i=1}^k z_i(t_i) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N C_i t_i} (C_1 t_1 + C_2 t_2 + \dots + C_k t_k), k \leq N, \quad (1)$$

где i, k – номер операции управленческого цикла; $t = \sum_{i=1}^k t_i$ – текущее время управляющего воздействия; t_i – нормативное время на выполнение i -й операции; N – общее количество таких операций в цикле; C_i – линейные множители. В представлении (1) затраты времени на переход $X_A \Rightarrow X_B$ нормированы на единицу.

В [3] показано, что наиболее адекватно переходные экономические процессы можно описать с помощью теории фракталов, а конкретно – перколяционной модели. По своему изначальному замыслу модель призвана описывать системы различной топологической размерности, в которых имеет место геометрический фазовый переход. В свою очередь, фазовый переход характеризуется определенным параметром порядка. Как правило, в перколяционной модели таким параметром является мощность перколяционного кластера – вероятность точке принадлежать кластеру $w(z)$ реализованных управленческих воздействий.

В рассматриваемой задаче управления в качестве меры управляющего воздействия u примем изменение мощности перколяционного кластера. При этом связь между ними будет определяться как

$$u = \delta V w(z), \quad (2)$$

где $\delta V = V_T - V_0$, V_0 – значение показателя управляющего воздействия до начала реализации управленческого цикла; V_T – значение показателя, достигнутое в результате реализации цикла.

Критическое поведение $w(z)$, т. е. поведение в области, близкой к переходу, при $z \rightarrow z_c, z > z_c$ описывается следующим выражением:

$$w(z) \sim [z - z_c]^\beta, \quad (3)$$

где z_c – критическое значение затрат на реализацию управленческого цикла, после которого начинается фазовый переход; β – критический индекс, характеризующий процесс реализации управленческого цикла, его значение зависит от размерности m [3].

При $z \rightarrow 1$ и $w \rightarrow 1$ (3) можно записать в виде равенства

$$w(z) = \left[\frac{z - z_c}{1 - z_c} \right]^\beta. \quad (4)$$

Учитывая (4), вектор управления, характеризующий поведение U в пространстве m измерений, и его компоненты связаны следующей формулой:

$$U = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m u_j^2}{m}}, \quad (5)$$

где j – индекс, указывающий номер показателя, который рассматривается в задаче в качестве управляющего воздействия.

Модель, представленная формулами (1), (2), (4) и (5), открывает возможность применения к исследованию процесса управления аппарата классической аналитической стратегии [3]. В основе аналитической стратегии лежит представление об операции – целенаправленном преобразовании состояния (позиции) системы. Аналитическая стратегия качественно описывает нелинейный характер взаимосвязи затрат на управление и достигаемого результата.

Исходное состояние системы, как правило, устойчиво. На первом (начальном) этапе операции проявляются силы, стремящиеся скомпенсировать изменение начального состояния. Переход к следующей фазе требует преодоления устойчивости исходного состояния. После прохождения первой критической точки инерция устойчивости исходного состояния уже не действует и начинается период непрерывного и быстрого нарастания изменений. По мере развития потенциал изменений исчерпывается, вступает в действие закон перенапряжения средств достижения цели, темп изменений резко снижается, и система вступает в следующую фазу. В этой последней фазе происходит формирование нового статически устойчивого состояния системы и затухание изменений.

Достоинство зависимости (4) заключается в том, что она позволяет количественно проанализировать процесс решения задачи управления, а это, в свою очередь, существенно расширяет представление и раскрывает многие важные детали проведения такого процесса, его принципиальную качественную картину.

Принцип суперпозиции в виде (1) позволяет реализовать аналитический подход в имитационном моделировании процесса планирования управленческого цикла. Суть его заключается в том, что выбирая тот или иной закон распределения множителей C_i можно в большей степени системно подойти как к планированию управленческого цикла, так и к оценке его оптимальности в зависимости от типа и вида используемой организационной структуры [1].

Для этих целей разработана имитационная статистическая модель, позволяющая исследовать как применяющиеся в настоящее время в полиграфической промышленности, так и перспективные организационные структуры управления [1; 4].

Имитационная статистическая модель включает в себя следующие базовые модули: установления структуры объектов управления; построения структуры системы управления; графического отображения схемы структуры управления на мониторе; блок имитационного моделирования реализации управленческого цикла; модуль вывода результатов моделирования.

Имитационная статистическая модель в данной работе использовалась для анализа и сопоставления: 1) линейных организационных структур управления; 2) функциональных структур, управление которых дифференцировано по функциональным группам и осуществляется функциональными звеньями управления; 3) сетевых структур, в частности, внутренних сетей, в которых логика развития требует реализации принципов рыночной экономики внутри фирмы.

Подробно схемы таких структур рассмотрены в [1]. Часть характеристик, которые важны для рассматриваемой задачи, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Структура управленческого цикла

Характеристика схем управления	Суммарные затраты времени на выполнение этапов управленческого цикла, %			
	Планирование	Организация	Регулирование	Контроль
Исходное нормальное распределение с $a = 10$ и $\sigma = 3,2$	8	37	44	11
Линейная схема (ЛС), $\lambda = 3, M = 3$	7	49	33	11
Функциональная схема (ФС), $\lambda_2 = 3, M = 3$	7	48	34	11
Внутренняя сеть (ВС), $\lambda_2 = 3, M = 3$	7	37	46	10

Для проведения моделирования используется наиболее простой нормальный закон распределения множителей C_i

$$C_i = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(i-a)^2}{2\sigma^2}}, \quad (6)$$

где a – математическое ожидание; σ – среднее квадратическое отклонение. Значения принятых в (6) параметров приведены в табл. 1.

Данные параметры выбраны таким образом, чтобы основные затраты времени приходились на этапы регулирования и организации. На этапы планирования и контроля в сумме приходится около 20 % временных затрат.

Такая структура управленческого цикла характерна для большей части управленческих задач, которые решаются в практике функционирования полиграфических предприятий и управления полиграфической промышленностью в целом [1; 5].

Размерность задачи d представляет собой сумму показателей n и m . В рамках однопродуктовой модели управления производством [6] $n = 1$, поэтому для $d = 2$ имеем $m = 1$. Формула (5) в таком случае приводится к виду

$$U\{2\} = u = \delta V w(z),$$

т. е. изменение управляющего воздействия определяется поведением $w(z)$.

Размерности $d = 3$ соответствует $n = 1$ и $m = 2$. В этом случае

$$U\{3\} = \sqrt{\frac{1}{2}(u_1^2 + u_2^2)} = \sqrt{\frac{1}{2}[(\delta V_1 w_1(z))^2 + (\delta V_2 w_2(z))^2]}. \quad (7)$$

В предположении, что управляющие воздействия проводятся синхронно, т. е. $w_1(z) = w_2(z)$, формулу (7) можно преобразовать к виду

$$U\{3\} = \zeta_3 w(z),$$

где постоянная ζ_3 определяется по формуле

$$\zeta_3 = \sqrt{\frac{1}{2}[(\delta V_1)^2 + (\delta V_2)^2]}.$$

Размерности $d = 4$ отвечает $n = 1$ и $m = 3$. Аналогичным образом в этом случае получим

$$U\{4\} = \zeta_4 w(z),$$

и соответственно

$$\zeta_4 = \sqrt{\frac{1}{3}[(\delta V_1)^2 + (\delta V_2)^2 + (\delta V_3)^2]}.$$

Полученное в результате моделирования распределение затрат по фазам операции приведено в табл. 2. В таблице символом Z_U обозначены удельные затраты времени на один объект управления, Z_1 – затраты на одну операцию на первой (затратной) фазе решения управленческой задачи, Z_2 – затраты на одну операцию на второй (нарастания) фазе, Z_3 – затраты на одну операцию на третьей (насыщения) фазе, \bar{Z} – средние затраты по трем фазам, σ_{zd} – среднее квадратическое отклонение затрат, σ_{zp} – среднее квадратическое отклонение в процентах от среднего значения затрат.

Т а б л и ц а 2. Распределение затрат по фазам операции

Характеристика схем	Z_U	Z_1	Z_2	Z_3	\bar{Z}	σ_{zd}	$\sigma_{zp}, \%$
Исх. $d = 2$		0,305	0,783	0,437	0,508	0,202	40
Исх. $d = 3$		0,193	0,730	0,375	0,433	0,223	52
Исх. $d = 4$		0,141	0,685	0,375	0,400	0,223	56
ЛС, $\lambda = 3, d = 2$	0,765	1,010	3,579	1,287	1,959	1,151	59
ЛС, $\lambda = 3, d = 3$		0,712	2,780	1,224	1,572	0,879	56
ЛС, $\lambda = 3, d = 4$		0,426	2,693	1,224	1,447	0,939	65
ФС, $\lambda_2 = 3, d = 2$	0,770	1,106	3,876	1,483	2,155	1,227	57
ФС, $\lambda_2 = 3, d = 3$		0,785	3,072	1,399	1,752	0,966	55
ФС, $\lambda_2 = 3, d = 4$		0,476	2,963	1,399	1,613	1,027	64
ВС, $\lambda_2 = 3, d = 2$	0,571	0,846	1,625	1,317	1,263	0,320	25
ВС, $\lambda_2 = 3, d = 3$		0,498	2,160	1,002	1,220	0,696	57
ВС, $\lambda_2 = 3, d = 4$		0,329	2,030	1,002	1,120	0,700	62

Данные табл. 2 свидетельствуют, что при увеличении размерности задачи средние затраты на фазу уменьшаются, но возрастает среднее квадратическое отклонение, т. е. неоднородность их распределения по фазам. Таким образом, наиболее оптимальным исходное распределение (план управленческого цикла) является для задач с $d = 2$, поскольку в этом случае среднее квадратическое отклонение в процентном отношении имеет наименьшее значение.

Рассмотрим далее какие результаты дает реализация рассмотренного плана с помощью конкретных организационных структур.

Линейные структуры управления. Имитационное моделирование решения управленческой задачи с помощью линейной схемы организационного управления выполнялось для схемы с нормой управляемости $\lambda = 3$. Схема имеет количество уровней управления равное $M = 3$. Результаты моделирования приведены в табл. 2.

Как видно в табл. 1 для таких схем соотношение затрат времени между этапами организации и регулирования несколько выравнивается. На этап организации приходится 49 % затрат времени, а на этап регулирования – 33 %. Доля затрат на этапы планирования и контроля по-прежнему остается практически неизменной. Данное изменение структуры затрат на реализацию управленческого цикла можно объяснить уменьшением количества уровней управления.

Четвертая операция этапа организации (организация взаимодействия исполнителей), а также первая операция этапа регулирования (реализация плана решения задачи) составляют фазу нарастания. На фазу насыщения приходятся остальные операции этапа регулирования и контроля. Рассматриваемый план реализации управленческого цикла для задач с $d = 2$ является несколько улучшенным по отношению к пятиуровневым схемам.

Для задач с размерностью $d = 3$ на затратную фазу решения управленческой задачи приходится этап планирования и две первых операции этапа организации (оформление управленческого решения и плана его реализации, постановка и разъяснение задач исполнителям).

Две оставшиеся операции этапа организации (выделение ресурсов, организация взаимодействия исполнителей) придется выполнять в фазе нарастания. Фаза нарастания включает также две первых операции этапа регулирования (реализация плана решения задачи и оперативное изменение плана). На фазу насыщения приходятся оставшиеся операции этапа регулирования и этап контроля. С точки зрения качества данный план реализации управленческого цикла уступает предыдущему.

У задач с размерностью $d = 4$ на затратную фазу решения управленческой задачи приходится этап планирования и первая операция этапа организации. В фазе нарастания выполняются оставшиеся операции этапа организации и первые две операции этапа регулирования. Фаза насыщения аналогична предыдущей задаче. Таким образом, улучшение качества планирования не происходит.

Функциональные структуры управления. Имитационное моделирование решения управленческой задачи проводилось с помощью трехуровневой функциональной схемы организационного управления с нормой управляемости на втором уровне $\lambda_2 = 3$. На третьем уровне норма управляемости у всех схем остается одинаковой, $\lambda_3 = 2$. Результаты моделирования приведены в табл. 1, 2.

Как видно в табл. 1 основные затраты времени приходятся на этап организации – 48 %. На этап регулирования приходится 34 % затрат, доля затрат на этапы планирования и контроля практически не изменяется по отношению к исходному распределению. Данное изменение структуры затрат на реализацию управленческого цикла объясняется количеством уровней управления. На промежуточных уровнях управления основные затраты времени приходятся на этап организации.

Анализ оптимальности планирования по данным табл. 2 свидетельствует, что при реализации плана с помощью данной функциональной схемы затраты времени на каждую фазу увеличиваются. Соответственно возрастают и средние затраты на операцию. Наиболее оптимальным план управленческого цикла является для задач с $d = 2$.

Для задач с размерностью $d = 2$ на первую затратную фазу решения управленческой задачи приходится этап планирования и три первых операции этапа организации. Четвертая операция этапа организации выполняется в фазе нарастания. На фазу насыщения приходятся операции этапа регулирования и контроля.

Для задач с размерностью $d = 3$ на затратную фазу решения управленческой задачи приходится этап планирования и две первых операции этапа организации. Две оставшиеся операции этапа организации выполняются в фазе нарастания. Фаза нарастания включает также первую операцию этапа регулирования. На фазу насыщения приходятся оставшиеся операции этапа регулирования и этап контроля. С точки зрения качества данный план реализации управленческого цикла уступает предыдущему.

У задач с размерностью $d = 4$ на затратную фазу решения управленческой задачи приходится этап планирования и первая операция этапа организации. В фазе нарастания выполняются оставшиеся операции этапа организации и первая операция этапа регулирования. Фаза насыщения аналогична предыдущей задаче. Таким образом, по качеству план уступает обоим предыдущим.

В настоящее время в полиграфической промышленности в чистом виде функциональные структуры практически не применяются [1]. Они используются в органическом сочетании с линейными структурами, действующими вдоль иерархии управления сверху вниз и базирующимися на строгой подчиненности нижестоящих звеньев управления вышестоящим. При таком построении обеспечивается сочетание выполнения узкоспециализированных функций с системой подчиненности и ответственности за непосредственное выполнение задач по производству продукции.

Сетевые структуры управления. Сети представляют собой объединение фирм или специализированных звеньев, координируемых рыночными механизмами вместо командных методов.

Они рассматриваются как форма, лучше отвечающая современным экономическим требованиям. Вместе с тем известно, что эффективность сетевых организаций нередко снижается из-за ошибок руководства при разработке организационных структур и в процессе управления ими.

При моделировании рассмотрены схемы внутренней сети с нормой управляемости на втором уровне $\lambda_2 = 3$ и количеством уровней 3 и проведено их сопоставление с линейными и функциональными структурами. Подробно схемы внутренней сети описаны в [1]. Важные для рассматриваемой задачи их характеристики приведены в табл. 1.

В табл. 1 видно, что при переходе от линейных структур управления к функциональным и далее к сетевым структурам доля времени, затрачиваемого на этап организации, последовательно сокращается. При этом доля времени, затрачиваемого на этап регулирования, возрастает. Доля времени, затрачиваемого на этапы планирования и контроля, изменяется незначительно. Данная закономерность изменения структуры управленческого цикла подтверждает тот факт, что функциональные структуры управления являются более эффективными, чем линейные структуры и, соответственно, сетевые структуры управления более эффективны, чем линейные и функциональные структуры.

Результаты моделирования приведены в табл. 2, 3. В табл. 3 приведено распределение затрат по фазам операции.

Т а б л и ц а 3. Распределение операций управленческого цикла для схемы «внутренняя сеть» по фазам операции

Размерность задачи	Z_1	Z_2	Z_3
$d = 2$	Этап планирования и организации	1 операция этапа регулирования	2, 3, 4 операции этапа регулирования и этап контроля
$d = 3$	Этап планирования, 1 и 2 операции этапа организации	3, 4 операции этапа организации и 1, 2 операции этапа регулирования	3, 4 операции этапа регулирования и этап контроля
$d = 4$	Этап планирования, 1 операция этапа организации	2, 3, 4 операции этапа организации и 1, 2 операции этапа регулирования	3, 4 операции этапа регулирования и этап контроля

Удельные затраты времени на один объект управления (Z_U) для линейных и функциональных схем практически одинаковые, а для схемы «внутренняя сеть» на 25,5 % меньше.

С точки зрения средних затрат по трем фазам (Z) для задач с размерностью $d = 2, 3, 4$ эффективнее «внутренняя сеть». При этом для задач с размерностью $d = 2$ данная схема имеет самое однородное распределение по фазам операций.

Для задач с размерностью $d = 2$ (зависимость B) на первую затратную фазу решения управленческой задачи приходится этап планирования и этап организации. Первая операция этапа регулирования (реализация плана решения задачи) выполняется в фазе нарастания. На фазу насыщения приходятся остальные операции этапа регулирования и контроля.

Для задач с размерностью $d = 3$ на затратную фазу решения управленческой задачи приходится этап планирования и две первые операции этапа организации (оформление управленческого решения и плана его реализации, постановка и разъяснение задач исполнителям). Две оставшиеся операции этапа организации (выделение ресурсов, организация взаимодействия исполнителей) выполняются в фазе нарастания. Фаза нарастания включает также две первые операции этапа регулирования (реализация плана решения задачи и оперативное изменение плана). На фазу насыщения приходятся оставшиеся операции этапа регулирования и этап контроля. С точки зрения качества данный план реализации управленческого цикла уступает предыдущему.

У задач с размерностью $d = 4$ на затратную фазу решения управленческой задачи приходится этап планирования и первая операция этапа организации. В фазе нарастания выполняются оставшиеся операции этапа организации и первые две операции этапа регулирования. Фаза насыщения аналогична предыдущей задаче. Таким образом, по качеству план уступает обоим предыдущим.

С точки зрения соответствия этапов управленческого цикла и фаз решения управленческой задачи для задач с размерностью $d = 2$ предпочтительнее «внутренняя сеть», так как начало этапа

регулирования приходится на вторую фазу. Для остальных задач ($d = 3, 4$) соотношение одинаково. Но оно не оптимально, так как последние операции этапа организации придется решать после начала активной фазы решения управленческой задачи, т. е. «на ходу».

Заключение. Таким образом, предложенная имитационно-аналитическая модель дает возможность более полно исследовать схемы организационного управления, обеспечив получение количественной оценки оптимальности планирования и реализации управленческого цикла.

Дальнейшее развитие данного подхода позволит подойти к формированию активной целенаправленной связи теории и практики управления на промышленных предприятиях, в том числе и на полиграфических. Необходимы дальнейшие исследования по поиску подходящего распределения C_i для задач с размерностью больше $d = 2$. Необходимо изменить подходы к стратегическому планированию в плане его научной обоснованности.

Список использованной литературы

1. *Ничипорович, С. А.* Организационное управление в полиграфической промышленности / С. А. Ничипорович, М. И. Кулак, Н. Э. Трусевич. – Смоленск: Русич, 2004. – 352 с.
2. *Князев, С. Н.* Управление: искусство, наука, практика / С. Н. Князев. – Минск: Армита – Маркетинг, Менеджмент, 2002. – 512 с.
3. *Ничипорович, С. А.* Перколяционная модель переходных процессов в задачах организационного управления полиграфической промышленностью / С. А. Ничипорович, Н. Э. Трусевич, М. И. Кулак // Тр. БГТУ. Сер. IX. Издат. дело и полиграфия. – 2005. – Вып. XIII. – С. 110–114.
4. *Кулак, М. И.* Методы теории фракталов в технологической механике и процессах управления: полиграфические материалы и процессы / М. И. Кулак, С. А. Ничипорович, Д. М. Медяк. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 419 с.
5. *Ничипорович, С. А.* Управление издательско-полиграфическим комплексом: организационно-экономические аспекты / С. А. Ничипорович, М. И. Кулак, А. В. Неверов. – М.: Финансы и статистика, 2003. – 304 с.
6. *Первозванский, А. А.* Математические модели в управлении производством / А. А. Первозванский. – М.: Наука, 1975. – 616 с.

Поступило в редакцию 28.04.2016

УДК 631.461:631.445.2

*Академик В. В. ЛАПА, Н. А. МИХАЙЛОВСКАЯ***АКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛИЗАЦИИ И ГУМИФИКАЦИИ
В ВЫСОКО ОКУЛЬТУРЕННОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ЛЕГКОСУГЛИНИСТОЙ
ПОЧВЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ***Институт почвоведения и агрохимии, Минск, Беларусь
brissagro@biz.by; bionfl@yandex.ru*

На основании анализа активности целлюлозолитического и амилолитического микробных сообществ и результатов диагностики по гидролитическим и окислительным ферментам установлены изменения биохимических показателей минерализации и гумификации органических веществ в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве при ресурсосберегающих системах удобрения. Показано, что для сохранения плодородия почвы экологически наиболее целесообразно внесение полного минерального удобрения, $N_{90+30}P_{15}K_{30}$, что обеспечивает высокую и устойчивую урожайность при сберегающем уровне минерализации органического вещества в циклах углерода и азота.

Ключевые слова: дерново-подзолистая легкосуглинистая почва, гидролитические и окислительные ферменты, минерализация в циклах С и N, гумификация в цикле С.

*V. V. LAPA, N. A. MICHAILOVSKAYA***ACTIVITY OF MINERALIZATION AND HUMIFICATION PROCESSES IN HIGH-FERTILITY
DERNO-PODZOLIC SANDY-LOAM SOIL DEPENDING ON THE FERTILIZER APPLICATION***Institute for Soil Science and Agrochemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
brissagro@biz.by; bionfl@yandex.ru*

The changes of biochemical indices of mineralization and humification of organic substances in high-fertility derno-podzolic sandy-loam soil depending on the application of different fertilizer systems were established using the data on the activity of cellulolytic and amylolytic microbial communities, as well as the results of enzymatic soil diagnostics (hydrolytic and oxidative enzymes). The application of $N_{90+30}P_{15}K_{30}$ was shown to provide high and sustainable crop yields under a moderate level of organic substances mineralization in C and N-circles.

Keywords: derno-podzolic loamy soil hydrolytic and oxidative enzymes, mineralization in the C and N cycles, humification in the cycle C.

Введение. В результате эффективного применения удобрений и мелиорантов существенно увеличилась доля высоко окультуренных дерново-подзолистых почв в структуре пахотных земель Беларуси [1]. В настоящее время доля пахотных почв с высокой обеспеченностью подвижным фосфором (более 250 мг/кг P_2O_5) составляет 26,6 %, калием (более 300 мг/кг K_2O) – 16,2 % при средневзвешенном содержании P_2O_5 в пахотных почвах – 194 мг/кг, K_2O – 214 мг/кг почвы, гумуса – 2,24 %. Такие почвы представляют собой мало исследованные объекты как в агрохимическом, так и в биологическом отношении [1]. Для сохранения достигнутого уровня плодородия необходима ранняя диагностика трендов его изменения при разной интенсивности антропогенной нагрузки. Эта приоритетная экологическая задача предполагает, прежде всего, оценку влияния систем удобрения, применяемых на высоко окультуренных дерново-подзолистых почвах, на скорость и направленность трансформации органического вещества. Несбалансированное применение удобрений, особенно азотных и азотно-калийных, может вызывать ускоренную минерализацию и непроизводительные потери органического вещества, повышать газообразные потери азота вследствие нитрификации и денитрификации [2–6].

© Лапа В. В., Михайловская Н. А., 2016.

Надежными оценочными критериями скорости и направленности трансформации органического вещества являются биологические показатели [3; 5–7], которые тесно коррелируют с органическим веществом почвы [8; 9] и позволяют на ранних стадиях выявлять негативные экологические тенденции [10].

При экологической оценке систем удобрения одним из наиболее значимых биологических критериев считается напряженность минерализации основных форм нахождения органического углерода в почвах, поли- и олигосахаридов, за счет деятельности целлюлозолитического и амилитического микробных сообществ. Определение интенсивности минерализационных процессов – необходимый компонент экологической оценки систем удобрения, позволяющий выявить оптимальную нагрузку по удобрениям и обеспечить берегающий уровень минерализации в цикле углерода.

Для всесторонней оценки направленности трансформации органического вещества под влиянием систем удобрения целесообразна также дополнительная биохимическая оценка, основанная на сравнении активности минерализационных и гумификационных процессов по предложенной нами методике [7].

Цель исследований – количественная характеристика интенсивности процессов минерализации в высоко окультуренных дерново-подзолистых легкосуглинистых почвах при разных уровнях минерального питания по активности целлюлозолитического и амилитического микробных сообществ; оценка направленности трансформации органического вещества по активности гидролитических и окислительных ферментов при разных условиях минерального питания.

Материалы и методы исследований. Исследования проведены в 2014–2015 гг. в полевом опыте на высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве (ОАО «Гастелловское», Минский р-н). Агрохимическая характеристика пахотного слоя: pH_{KCl} – 6,00–6,29; P_2O_5 – 729–855 мг/кг, K_2O – 406–473 мг/кг почвы, гумус – 2,03–2,57 %.

В 2014 г. возделывали яровую пшеницу Тома, в 2015 г. – яровой ячмень Стратус. Минеральные удобрения применяли в основное внесение и азотные (карбамид) – в подкормки. Солоmistый навоз внесен осенью 2012 г. под вспашку. Отбор почвенных образцов для биологических исследований проведен весной до внесения удобрений.

Активность целлюлозолитического микробного сообщества (ЦМС) почвы изучена в модельном эксперименте аппликационным методом, включавшим экспозицию целлюлозного материала в пахотном слое почвы в течение 43 суток, его извлечение и последовательную обработку растворами HCl , Na_2CO_3 и водой, доведение до постоянного веса и учет скорости его разложения [11].

Активность амилитического микробного сообщества (АМС) оценивали колориметрическим методом Т. А. Щербаковой [6], субстрат – водорастворимый крахмал. Для определения активности инвертазы использован колориметрический метод Т. А. Щербаковой [6; 11], субстрат – сахароза. Активность уреазы устанавливали методом Т. А. Щербаковой [6; 11], субстрат – мочевины. Активность оксидаз, полифенолоксидазы (ПФО) и пероксидазы (ПО), определяли по трансформации гидрохинона в почве [7; 11].

Результаты и их обсуждение. Целлюлозолитическое микробное сообщество ведет самый масштабный деструкционный процесс в цикле углерода почвы. В разложении целлюлозы участвуют бактерии, грибы, актиномицеты [3; 4; 12]. Использованный нами аппликационный метод позволяет получать актуальные показатели активности бактерий, грибов и актиномицетов, так как закладка целлюлозного материала в почву проводится в условиях полевого опыта с удобрениями. При этом инициация ЦМС происходит непосредственно в почве вариантов опыта с разными системами удобрения, что позволяет дифференцировать модификационную (внешнее антропогенное воздействие) и функциональную (естественная динамика вследствие внутренних причин) изменчивость [5]. Вышеперечисленные аргументы показывают, что активность ЦМС, определяемая аппликационным методом, наиболее объективно характеризует минерализующую способность почвы.

Минерализационная функция почвы обусловлена действием микробных ферментов. Ферментативный гидролиз целлюлозы – многостадийный процесс, на разных этапах катализ ведут специфические ферменты. Начальные стадии гидролиза идут внеклеточно (за счет выделения ферментов в среду), так как из-за больших размеров молекулы целлюлозы не могут проникать

в микробную клетку. Продукты частичного разложения, представляющие более короткие полимерные цепочки, поступают в микробные клетки и далее биохимические превращения идут внутриклеточно. Конечная стадия гидролиза – низкомолекулярные сахара, служащие источником энергии для абсолютного большинства микроорганизмов. С разложением целлюлозы связаны важнейшие почвенные процессы – образование гумуса и формирование почвенной структуры [3].

Второй по значимости полисахарид, поступающий в почву, – крахмал, его минерализация осуществляется АМС, также включающим бактерии, грибы и актиномицеты. Крахмал – запасной полисахарид, его содержание в разных органах растений – 70–80 %. Крахмал разлагают внеклеточные микробные ферменты под общим названием амилазы, с образованием декстринов, мальтозы, мальтотриозы и глюкозы [3; 4; 6]. Активность АМС – также важная характеристика минерализующей способности почвы.

Анализ данных за 2014–2015 гг. показал, что на высоко окультуренных дерново-подзолистых легкосуглинистых почвах основными факторами стимулирования ЦМС и АМС, в которые входят микроорганизмы разной таксономической принадлежности, являются внесение навоза и азотных удобрений (табл. 1). На контроле без удобрений (100 %) активность ЦМС составила 2,6 мг/сутки, АМС – 1815 мг мальтозы/кг почвы. Одностороннее внесение азотных удобрений существенно усиливало процессы минерализации, что проявлялось в 3-кратном усилении активности ЦМС и активности АМС на 15–31 % по сравнению с контролем. Последствие 50 и 100 т/га навоза усиливало активность ЦМС в 2 и 2,5 раза, активность АМС – на 56 и 82 % соответственно. Внесение азота N_{60} , N_{60+30} , N_{90+30} по последствию 50 т/га навоза стимулировало деятельность ЦМС в 3,1–3,4 раза, АМС – на 70–91 %, 100 т/га навоза – в 3,8–4,1 раза и на 100–124 % соответственно. Внесение полного минерального удобрения, $N_{90+30}P_{15}K_{30}$, как на фоне без навоза, так и по его последствию, способствовало сберегающему уровню активности ЦМС и АМС, ответственных за минерализацию в цикле углерода почвы.

Для сохранения плодородия высококультурной дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы наиболее целесообразно внесение полного минерального удобрения, что позволяет получать высокую и устойчивую урожайность при сберегающем уровне минерализации органического вещества (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Урожайность сельскохозяйственных культур и активность ЦМС и АМС в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве в зависимости от применения удобрений (2014–2015 гг.)

Вариант	Урожайность, ц/га		Активность ЦМС		Активность АМС	
	Яровая пшеница	Яровой ячмень	мг/сут	%	мг мальтозы/кг почвы/сут	%
Без удобрений	43,0	42,4	2,6	100	1815	100
N_{60}	54,7	59,8	7,9	304	2096	115
N_{60+30}	58,4	66,2	7,4	284	2138	118
N_{90+30}	62,5	69,9	7,9	304	2374	131
$N_{90+30}P_{15}K_{30}$	63,5	71,8	6,3	242	2017	111
П/д навоза, 50 т/га	53,4	48,9	5,3	204	2837	156
П/д навоза, 50 т/га + N_{60}	56,9	65,2	8,4	323	3085	170
П/д навоза, 50 т/га + N_{60+30}	58,3	69,3	8,1	312	3133	173
П/д.навоза, 50 т/га + N_{90+30}	62,3	72,2	8,8	338	3476	191
П/д навоза, 50 т/га + $N_{90+30}P_{15}K_{30}$	64,8	74,3	8,1	312	2863	158
П/д навоза, 100 т/га	53,7	51,6	6,5	250	3300	182
П/д навоза, 100 т/га + N_{60}	57,1	66,3	9,8	377	3633	200
П/д навоза, 100 т/га + N_{60+30}	59,6	70,9	10,2	392	3993	220
П/д навоза, 100 т/га + N_{90+30}	62,1	73,7	10,7	412	4068	224
П/д навоза, 100 т/га + $N_{90+30}P_{15}K_{30}$	64,6	75,0	9,8	377	3327	183
Фактор А (орг. удобр.)	3,2	3,7	0,46		200,3	
Фактор В (мин. удобр.)			0,70		408,7	

П р и м е ч а н и е. П/д – последствие.

Таким образом, определяя активность ЦМС и АМС, характеризующие напряженность основных процессов минерализации в цикле углерода почвы, можно проводить сравнение и делать выбор в пользу систем удобрения со сберегающим уровнем минерализации, т. е. нормировать нагрузку по удобрениям с целью сохранения плодородия.

В течение 2014–2015 гг. определяли активность гидролитических (инвертаза, уреазы) и окислительных (полифенолоксидаза, пероксидаза) ферментов почвы.

Инвертазная активность служит диагностическим показателем способности почвы гидролизировать олигосахариды и накапливать растворимые низкомолекулярные сахара, являющиеся источником энергии для микроорганизмов. Показано, что одностороннее внесение азота, применение 50 и 100 т/га навоза, а также возрастающих доз азота на обоих фонах органики усиливало инвертазную активность – от 100 % на контроле до 145 и 183 % по годам исследований. Отмечено, что внесение полного минерального удобрения на всех блоках опыта вызывало тенденцию снижения инвертазной активности, наиболее выраженную на блоках без органики и по последствию 100 т/га навоза (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Активность гидролитических ферментов в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве в зависимости от применения удобрений (ОАО «Гастелловское», 2014–2015 гг.)

Вариант	Инвертаза				Уреазы			
	мг глюкозы/кг		%		мг N–NH ₄ ⁺ /кг		%	
	2014	2015	2014	2015	2014	2015	2014	2015
Без удобрений	2196	2519	100	100	151	160	100	100
N ₆₀	3296	2782	150	110	175	172	116	108
N ₆₀₊₃₀	3309	2895	151	115	182	179	120	112
N ₉₀₊₃₀	3610	2970	164	118	164	182	109	114
N ₉₀₊₃₀ P ₁₅ K ₃₀	3186	2830	145	112	164	168	109	105
П/д навоза, 50 т/га	3271	2846	149	113	160	190	106	119
П/д навоза, 50 т/га + N ₆₀	3136	3023	143	120	181	199	120	124
П/д навоза, 50 т/га + N ₆₀₊₃₀	3666	3325	167	132	188	196	124	123
П/д.навоза, 50 т/га + N ₉₀₊₃₀	3760	3520	171	140	181	199	120	124
П/д навоза, 50 т/га + N ₉₀₊₃₀ P ₁₅ K ₃₀	3561	3045	162	121	179	173	118	109
П/д навоза, 100 т/га	3722	3199	169	127	176	193	116	121
П/д навоза, 100 т/га + N ₆₀	3892	3406	177	135	190	202	126	126
П/д навоза, 100 т/га + N ₆₀₊₃₀	3986	3618	181	144	213	207	141	130
П/д навоза, 100 т/га + N ₉₀₊₃₀	4022	3662	183	145	204	204	135	128
П/д навоза, 100 т/га + N ₉₀₊₃₀ P ₁₅ K ₃₀	3384	3267	154	130	199	196	132	123
Фактор А (орг. добр.)	126,0	74,1			4,4	9,0		
Фактор В (мин. добр.)	162,6	95,7			6,2	11,6		

Установлено влияние ресурсосберегающих систем удобрения на уреазную активность, являющуюся диагностическим показателем способности почвы к минерализации азотсодержащих органических соединений и накоплению минерального азота. Для характеристики способности почвы накапливать минеральный азот наиболее целесообразно использовать активность ферментов завершающих стадий аммонификации, когда в почву поступает аммоний, который может быть непосредственно ассимилирован растениями и микроорганизмами [4; 13].

Установлено, что на фоне без органики одностороннее внесение азота на 9–20 и 8–14 % усиливало уреазную активность по отношению к контролю (100 %) по годам исследований. Внесение 50 т/га навоза повышало активность фермента на 6 и 19 %, 100 т/га навоза – на 16 и 21 %. Усиление уреазной активности почвы наблюдается также при внесении возрастающих доз азота на фоне органики (табл. 2).

По всем блокам полевого опыта прослеживается общая тенденция – при внесении N₉₀₊₃₀ P₁₅ K₃₀ отмечается некоторое снижение активности фермента, указывающее на замедление аммонифи-

кации (табл. 2). Учитывая то, что на этих вариантах опыта получена наибольшая урожайность (табл. 1), сберегающий уровень активности гидролаз следует оценивать как экологически целесообразный, способствующий большей сохранности органического вещества и предотвращающий его непродуцируемые потери.

Определена активность окислительных ферментов в почве (табл. 3). В настоящее время общепризнано, что катализаторами гумификации разлагающегося в почве органического вещества являются микробные оксидазы – полифенолоксидазы и пероксидазы [6; 14]. Активность оксидаз тесно коррелирует с содержанием гумуса. Полифенолоксидазы осуществляют катализ в присутствии кислорода воздуха, пероксидазы – за счет кислорода перекиси водорода.

Т а б л и ц а 3. Активность окислительных ферментов в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве в зависимости от применения удобрений (ОАО «Гастелловское», 2014–2015 гг.)

Вариант	ПФО				ПО			
	мг БХ/кг		%		мг БХ/кг		%	
	2014	2015	2014	2015	2014	2015	2014	2015
Без удобрений	26,3	27,9	100	100	34,8	51,5	100	100
N ₆₀	30,8	32,3	117	116	37,7	52,9	108	103
N ₆₀₊₃₀	31,2	33,0	119	118	38,1	52,8	109	103
N ₉₀₊₃₀	33,0	34,0	125	122	39,6	53,4	114	104
N ₉₀₊₃₀ -P ₁₅ -K ₃₀	33,0	36,2	125	130	39,6	54,3	114	105
П/д навоза, 50 т/га	30,1	32,3	114	116	41,0	51,5	118	100
П/д навоза, 50 т/га + N ₆₀	31,5	34,5	120	124	42,4	55,8	122	108
П/д навоза, 50 т/га + N ₆₀₊₃₀	34,5	35,4	131	127	43,4	54,8	125	106
П/д навоза, 50 т/га + N ₉₀₊₃₀	33,4	34,9	127	125	42,9	56,2	123	109
П/д навоза, 50 т/га + N ₉₀₊₃₀ -P ₁₅ -K ₃₀	36,4	37,4	138	134	46,5	57,6	134	112
П/д навоза, 100 т/га	31,5	33,0	120	118	44,8	57,2	129	111
П/д навоза, 100 т/га + N ₆₀	34,1	36,3	130	130	46,2	58,2	133	113
П/д навоза, 100 т/га + N ₆₀₊₃₀	35,2	37,4	134	134	49,6	58,1	142	113
П/д навоза, 100 т/га + N ₉₀₊₃₀	34,8	37,4	132	134	50,2	59,3	144	115
П/д навоза, 100 т/га + N ₉₀₊₃₀ -P ₁₅ -K ₃₀	37,6	38,9	143	139	52,4	62,8	150	123
Фактор А (орг. удобр.)	0,95	0,95			1,04	1,20		
Фактор В (мин. удобр.)	1,23	1,23			1,35	1,54		

П р и м е ч а н и е: ПФО – полифенолоксидаза, ПО – пероксидаза, БХ – 1,4 р-бензохинон.

Установлено, что на фоне без органики одностороннее внесение азота на 16–25 % усиливало активность ПФО и на 3–14 % активность ПО. Внесение 50 т/га навоза повышало активность ПФО на 14–16 %, активность ПО возрастала на 18 % или оставалась на уровне контроля. При внесении 100 т/га навоза активность ПФО возрастала на 18–20 %, активность ПО – на 11–29 % соответственно. Внесение возрастающих доз азота на обоих фонах органики способствовало повышению активности оксидаз.

При внесении N₉₀₊₃₀-P₁₅-K₃₀ на обоих фонах последствие навоза наблюдается усиление активностей ПФО и ПО, характеризующих скорость гумификации лигнинов (табл. 3). Усиление гумификации является объективным критерием для выбора наиболее экологичной системы удобрения, способствующей консервации и воспроизводству органического вещества.

По данным ферментативной диагностики представляется возможным оценивать соотношение интенсивностей минерализационных и гумификационных процессов, показывающее направленность трансформации органических веществ и изменения плодородия почвы под действием антропогенных факторов.

Для биохимической оценки активности процессов минерализации и гумификации энзиматические показатели сгруппированы по направленности действия ферментов в соответствии с пред-

ложенной нами методикой [7]. Относительная интенсивность минерализации (%) определена по активности гидролитических ферментов, активность гумификации (%) – по активности окислительных ферментов.

По средним данным за 2014–2015 гг. установлено влияние ресурсосберегающих систем удобрения на активность процессов минерализации в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве. Факторами усиления минерализации были последствие 50 и 100 т/га навоза – 21 и 33 % относительно контроля (100 %), а также одностороннее внесение азотных удобрений N_{60-120} (на фоне без навоза – на 21–26 %, по последствию 50 т/га – на 26–38 %, 100 т/га – на 40–49 %). Замедление минерализации органических веществ отмечено при внесении полного минерального удобрения $N_{90+30}P_{15}K_{30}$ (табл. 4).

Установлено влияние ресурсосберегающих систем удобрения на активность процессов гумификации в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве. Последствие 50 и 100 т/га навоза усиливало гумификацию – на 15 и 23 % соответственно относительно контроля (100 %), одностороннее внесение азота N_{60-120} – на 14–19 % на фоне без органики, на 22–26 % на фоне последствия 50 т/га навоза и на 31–36 % по последствию 100 т/га навоза. Внесение полного минерального удобрения $N_{90+30}P_{15}K_{30}$ способствовало дальнейшему усилению гумификации лигнинов растительных остатков – на 21, 33 и 43 % на фонах без органики и с разными дозами навоза соответственно (табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Активность минерализации и гумификации в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве в зависимости от применения удобрений (ОАО «Гастелловское», 2014–2015 гг.)

Вариант	Минерализация, %			Гумификация, %		
	2014 г.	2015 г.	Среднее	2014 г.	2015 г.	Среднее
Без удобрений	100	100	100	100	100	100
N_{60}	133	109	121	119	109	114
N_{60+30}	135	114	124	121	110	115
N_{90+30}	136	116	126	126	113	119
$N_{90+30}P_{15}K_{30}$	127	109	118	126	117	121
П/д навоза, 50 т/га	127	116	121	123	108	115
П/д навоза, 50 т/га + N_{60}	131	122	126	129	116	122
П/д навоза, 50 т/га + N_{60+30}	145	127	136	136	116	126
П/д навоза, 50 т/га + N_{90+30}	145	132	138	133	117	125
П/д навоза, 50 т/га + $N_{90+30}P_{15}K_{30}$	140	115	127	144	123	133
П/д навоза, 100 т/га	142	124	133	132	115	123
П/д навоза, 100 т/га + N_{60}	151	130	140	140	122	131
П/д навоза, 100 т/га + N_{60+30}	161	137	149	147	124	135
П/д навоза, 100 т/га + N_{90+30}	159	136	147	147	125	136
П/д навоза, 100 т/га + $N_{90+30}P_{15}K_{30}$	143	126	134	156	131	143

Таким образом, оценка направленности трансформации органических веществ по биохимическим показателям подтвердила выводы, сделанные по показателям активности ЦМС и АМС в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве.

Для сохранения плодородия высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы экологически наиболее целесообразно внесение полного минерального удобрения, $N_{90+30}P_{15}K_{30}$, что позволяет получать высокую и устойчивую урожайность при сберегающем уровне минерализации органического вещества: на фоне без органики и с ее внесением отмечается замедление минерализации в циклах С и N, а также усиление гумификации лигнинов растительных остатков, способствующее сохранности органического вещества.

Заключение. На основании сравнительного анализа активности целлюлозолитического и амилитического микробных сообществ и результатов диагностики по гидролитическим (инвертаза и уреазы) и окислительным (полифенолоксидаза и пероксидаза) ферментам установлены следующие

закономерности изменения биохимических показателей минерализации и гумификации органических веществ в высоко окультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве при ресурсосберегающих системах удобрения:

усиление минерализации и гумификации органических веществ при внесении солоमистого навоза и одностороннем внесении азотных удобрений на фоне последействия навоза;

превышение минерализации над гумификацией при внесении соломистого навоза: на фоне последействия 50 т/га навоза – на 6 %, 100 т/га навоза – на 10 %; при одностороннем внесении возрастающих доз азота N_{60-120} на фоне без навоза – на 7–9 %, на фоне последействия 50 т/га навоза – на 4–13 %, 100 т/га навоза – на 9–14 %;

при внесении полного минерального удобрения $N_{90+30}P_{15}K_{30}$ отмечается наиболее высокая урожайность и благоприятное соотношение скорости процессов минерализации и гумификации: на фоне без органики – относительный баланс, по последействию 50 т/га навоза – сдвиг в сторону гумификации – 6 %, 100 т/га навоза – 9 %.

Список использованной литературы

1. Агрохимическая характеристика почв сельскохозяйственных земель Республики Беларусь (2007–2010) / Ин-т почвоведения и агрохимии / под общ. ред. И. М. Богдевича. – Минск, 2012. – 276 с.
2. Лана, В. В. Плодородие почв Республики Беларусь, проблемы и перспективы / В. В. Лапа // Почвоведение и агрохимия. – 2010. – № 1(44). – С. 7–14.
3. Звягинцев, Д. Г. Биология почв / Д. Г. Звягинцев, И. Л. Бабьева, Г. М. Зенова. – М.: МГУ, 2005. – 445 с.
4. Speir, T. W. Hydrolytic enzyme activities to assess soil degradation and recovery / T. W. Speir, D. J. Ross // Enzymes in the environment: activity, ecology, and applications / eds. by R. P. Dick, R. G. Burns. – Город, 2002. – P. 407–431.
5. Микроорганизмы и охрана почв / под ред. Д. Г. Звягинцева. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 206 с.
6. Щербакова, Т. А. Ферментативная активность почв и трансформация органического вещества / Т. А. Щербакова. – Минск: Наука и техника, 1983. – 221 с.
7. Биохимические и микробиологические критерии оценки плодородия почв и нормирования антропогенной нагрузки: Метод. рекомендации / В. В. Лапа [и др.]. – Минск: РУП «Институт почвоведения и агрохимии», 2015. – 40 с.
8. Bandick, A. K. Field management effects on soil enzyme activities / A. K. Bandick, R. P. Dick // Soil Biol. Biochem. – 1999. – Vol. 31, iss. 11. – P. 1471–1479.
9. Caldwell, B. A. Enzyme activities as a component of soil biodiversity: A review / B. A. Caldwell // Pedobiologia. – 2005. – Vol. 49. – P. 637–644.
10. Application of soil enzyme activity test kit in a field experiment / M. Vepsalainen [et al.] // Soil Biol. Biochem. – 2001. – Vol. 33. – P. 1665–1672.
11. Хазиев, Ф. Х. Методы почвенной энзимологии / Ф. Х. Хазиев. – М.: Наука, 2005. – 252 с.
12. Deng, S. P. Cellulase activity of soil / S. P. Deng, M. A. Tabatabai // Soil Biol. Biochem. – 1994. – Vol. 26, iss. 10. – P. 1347–1354.
13. Звягинцев, Д. Г. Биологическая активность почв и шкалы для оценки некоторых ее показателей / Д. Г. Звягинцев // Почвоведение. – 1978. – № 6. – С. 48–52.
14. Kirk, T. K. Enzymatic “combustion”: the microbial degradation of lignin / T. K. Kirk, R. L. Ferrell // Annu. Rev. Microbiol. – 1987. – Vol. 41. – P. 465–505.

Поступило в редакцию 05.03.2016