

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

МИНСК. БЕЛОРУССКАЯ НАУКА. 2016. ТОМ 60. № 6

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

*Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь
для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в базу данных
Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Главный редактор

В. Г. Гусаков

Председатель Президиума Национальной академии наук Беларуси, академик,
доктор экономических наук

Редакционная коллегия

С. А. Чижик

первый заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, академик,
доктор технических наук (*заместитель главного редактора*)

С. Я. Килин

заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, академик,
доктор физико-математических наук (*заместитель главного редактора*)

А. В. Кильчевский

главный научный секретарь Национальной академии наук Беларуси, член-корреспондент,
доктор биологических наук (*заместитель главного редактора*)

Т. П. Петрович

(*ведущий редактор журнала*)

И. М. Богдевич – академик, доктор сельскохозяйственных наук

П. А. Витязь – академик, доктор технических наук

И. Д. Вологовский – академик, доктор биологических наук

И. В. Гайшун – академик, доктор физико-математических наук

С. В. Гапоненко – академик, доктор физико-математических наук

А. Е. Дайнеко – член-корреспондент, доктор экономических наук

И. В. Залуцкий – член-корреспондент, доктор медицинских наук

О. А. Ивашкевич – академик, доктор химических наук

Н. А. Изобов – академик, доктор физико-математических наук

Н. С. Казак – академик, доктор физико-математических наук

А. А. Коваленя – член-корреспондент, доктор исторических наук

Ф. Ф. Комаров – член-корреспондент, доктор физико-математических наук

И. В. Котляров – доктор социологических наук

В. А. Лабунов – академик, доктор технических наук

А. П. Ласковнев – академик, доктор технических наук

О. Н. Левко – доктор исторических наук

А. И. Лесникович – академик, доктор химических наук
В. Ф. Логинов – академик, доктор географических наук
А. А. Махнач – академик, доктор геолого-минералогических наук
А. А. Михалевич – академик, доктор технических наук
М. Е. Никифоров – академик, доктор биологических наук
В. А. Орлович – академик, доктор физико-математических наук
О. Г. Пенязьков – академик, доктор физико-математических наук
Ю. М. Плескачевский – член-корреспондент, доктор технических наук
Н. С. Сердюченко – доктор медицинских наук
А. Ф. Смеянович – академик, доктор медицинских наук
Л. М. Томильчик – член-корреспондент, доктор физико-математических наук
С. А. Усанов – член-корреспондент, доктор химических наук
Л. В. Хотылева – академик, доктор биологических наук
В. А. Хрипач – академик, доктор химических наук
И. П. Шейко – академик, доктор сельскохозяйственных наук

Редакционный совет

Ж. И. Алферов – академик, доктор физико-математических наук (Российская Федерация)
К. П. Валуцкас – профессор (Латвийская Республика)
С. Воденичаров – доктор технических наук, профессор (Республика Болгария)
И. М. Дунин – доктор сельскохозяйственных наук, профессор (Российская Федерация)
Н. Желев – профессор (Республика Болгария)
Н. Н. Казанский – академик, доктор филологических наук (Российская Федерация)
А. Карклиньш – академик, доктор наук, профессор (Латвийская Республика)
С. П. Карпов – академик, доктор исторических наук, профессор (Российская Федерация)
М. Ларссон – академик, профессор (Королевство Швеция)
А. Г. Наумовец – академик, доктор физико-математических наук, профессор (Украина)
И. Д. Рашаль – академик (Латвийская Республика)
В. А. Садовничий – академик, доктор физико-математических наук, профессор (Российская Федерация)
А. Г. Тарарико – академик, доктор сельскохозяйственных наук, профессор (Украина)
Л. Трипольская – доктор сельскохозяйственных наук, профессор (Литовская Республика)
Тьяу Ван Минь – доктор наук, профессор (Социалистическая Республика Вьетнам)
А. Цайлингер – доктор наук, профессор (Австрийская Республика)
В. Ф. Чехун – академик (Украина)
Чжао Лян – адъюнкт-профессор (Китайская Народная Республика)

Адрес редакции:

*ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, Минск, Республика Беларусь.
Тел.: +375 17 284-19-19; e-mail: doklady_nanb@mail.ru
doklady.belnauka.by*

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2016. Т. 60, № 6

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор Т. П. Петрович
Компьютерная верстка Н. И. Кашуба

Сдано в набор 09.12.2016. Выпуск в свет 28.12.2016. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 158 экз. Заказ 249.

Цена: индивидуальная подписка – 10,28 руб.; ведомственная подписка – 25,21 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

MINSK. BELARUSKAYA NAVUKA. 2016. Vol. 60. No. 6

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

The journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus
in the State Registry of Mass Media, reg. no. 387.

*The journal included in the List of Journal for Publication of the Results of Dissertation Research
in the Republic of Belarus and in the database of Russian Science Citation Index (RSCI)*

Editor-in-Chief

V. G. Gusakov

Chairman of the Presidium of the National Academy
of Sciences of Belarus, Academician, D. Sc. (Economy)

Editorial Board

S. A. Chizhik

First Vice Chairman of the Presidium of the National Academy
of Sciences of Belarus, Academician, D. Sc. (Engineering) (*Associate Editor-in-Chief*)

S. Ya. Kilin

Vice Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus,
Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics) (*Associate Editor-in-Chief*)

A. V. Kilchevsky

Chief Scientific Secretary of the National Academy
of Sciences of Belarus, Corresponding Member, D. Sc. (Biology) (*Associate Editor-in-Chief*)

T. P. Petrovich

(*lead editor*)

I. M. Bogdevich – Academician, D. Sc. (Agriculture)

A. Ye. Daineko – Corresponding Member, D. Sc. (Economy)

I. V. Gaishun – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics)

S. V. Gaponenko – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics)

O. A. Ivashkevich – Academician, D. Sc. (Chemistry)

N. A. Izobov – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics)

N. S. Kazak – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics)

L. V. Khotyleva – Academician, D. Sc. (Biology)

V. A. Khripach – Academician, D. Sc. (Chemistry)

F. F. Komarov – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics)

I. V. Kotlyarov – D. Sc. (Sociology)

A. A. Kovalenya – Corresponding Member, D. Sc. (History)

V. A. Labunov – Academician, D. Sc. (Engineering)

A. P. Laskovnev – Academician, D. Sc. (Engineering)

A. I. Lesnikovich – Academician, D. Sc. (Chemistry)

O. N. Levko – D. Sc. (History)

V. F. Loginov – Academician, D. Sc. (Geography)

A. A. Makhnach – Academician, D. Sc. (Geology and Minerology)
A. A. Mikhalevich – Academician, D. Sc. (Engineering)
M. Ye. Nikiforov – Academician, D. Sc. (Biology)
V. A. Orlovich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics)
O. G. Penyazkov – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics)
Yu. M. Pleskachevsky – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering)
N. S. Serduchenko – D. Sc. (Medicine)
I. P. Sheiko – Academician, D. Sc. (Agriculture)
A. F. Smeyanovich – Academician, D. Sc. (Medicine)
L. M. Tomilchik – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics)
S. A. Usanov – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry)
P. A. Vitiaz – Academician, D. Sc. (Engineering)
I. D. Volotovski – Academician, D. Sc. (Biology)
I. V. Zalutsky – Corresponding Member, D. Sc. (Medicine)

E d i t o r i a l C o u n c i l

Zh. Alferov – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics) (Russian Federation)
Chau Van Minh – D. Sc., Professor (Socialist Republic of Vietnam)
V. F. Chekhun – Academician (Ukraine)
I. M. Dunin – D. Sc. (Agriculture), Professor (Russian Federation)
A. Karklinsh – Academician, D. Sc., Professor (Republic of Latvia)
S. P. Karpov – Academician, D. Sc. (History), Professor (Russian Federation)
N. N. Kazansky – Academician, D. Sc. (Philology) (Russian Federation)
M. Larsson – Academician, Professor (Kingdom of Sweden)
A. G. Naumovets – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor (Ukraine)
I. D. Rashal – Academician (Republic of Latvia)
V. A. Sadovnichiy – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor (Russian Federation)
A. G. Tarariko – Academician, D. Sc. (Agriculture), Professor (Ukraine)
L. Tripolskaya – D. Sc. (Agriculture), Professor (Republic of Lithuania)
K. P. Valuckas – Professor (Republic of Latvia)
S. Vodenicharov – D. Sc. (Engineering), Professor (Republic of Bulgaria)
A. Zeilinger – D. Sc., Professor (Republic of Austria)
Zhao Liang – Professor (People’s Republic of China)
N. Zhelev – Associate Professor (Republic of Bulgaria)

Address of the Editorial Office:

*1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: +375 17 284-19-19; e-mail: doklady_nanb@mail.ru
doklady.belnauka.by*

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS. 2016. VOL. 60. No. 6

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor T. P. P e t r o v i c h
Computer imposition N. I. K a s h u b a

It is sent of the press 09.12.2016. Output 28.12.2016. Format 60× 84 1/8. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher’s signatures 16,4. Circulation 158 copies. Order 249.
Price: individual subscription – 10,28 BYN, departmental subscription – 25,21 BYN

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise “Publishing House “Belaruskaya Navuka”.
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions no. 1/18 dated August 2,
2013. License for the press no. 02330/455 dated December 30, 2013.
40, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE “Publishing House “Belaruskaya Navuka”.
Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Егоров А. Д. Приближенные формулы для вычисления математического ожидания функционалов от решения уравнения Ито в гильбертовом пространстве	7
Харин Ю. С., Мальцев М. В., Сологуб Н. С. Векторная цепь Маркова с частичными связями и статистические выводы о ее параметрах	14
Корзюк В. И., Столярчук И. И. Классическое решение смешанной задачи для волнового уравнения с интегральным условием	22
Можей Н. П. Нормальные связности на редуктивных однородных пространствах с неразрешимой группой преобразований	28

ФИЗИКА

Гузатов Д. В., Гапоненко С. В. Использование плазмонного усиления люминесценции для улучшения характеристик светодиодных систем	37
Кудряшов В. В., Баран А. В. Туннелирование через гладкий параболический барьер конечной высоты (на англ. яз.)	43
Кривошеева А. В., Шапошников В. Л., Борисенко В. Е. Влияние вакансионных дефектов и примесей на электронную структуру двумерных кристаллов MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 и WSe_2	48

ХИМИЯ

Дубатовка Е. И., Агабеков В. Е., Лутик И. Л., Яцевич О. Н., Адзерихо И. Э. Влияние липосомальной формы стрептокиназы на образование Д-димеров	54
Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. Сорбционное извлечение Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов тетразолсодержащими полимерами на основе помышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила	59
Литвинко Н. М., Антончик Г. Н., Глушакова Т. Г., Герловский Д. О. Особенности взаимодействия цитохрома P450 и фосфолипаз A_2 разной специфичности, обнаруживаемые КД-спектроскопией	64

БИОЛОГИЯ

Подвицкий Т. А., Галиновский Д. В., Анисимова Н. В., Хотылева Л. В., Кильчевский А. В. Транскриптомный анализ генов целлюлозосинтазы высших растений по данным РНК-секвенирования	72
Ламан Н. А., Кем Р. М., Хрипач В. А., Судник А. Ф. Влияние инкрустации семян смесями N-фосфометилглицина и эпибрассинолида на рост растений	84
Гетко Н. В., Шутова А. Г., Поболовец Т. А., Титок В. В. Химический состав летучих эфирных масел, выделяемых в атмосферу листьями представителей семейства <i>Lauraceae</i> Juss. в оранжерейной культуре, и их антимикробная активность	91

МЕДИЦИНА

Митюкова Т. А., Безлер Ж. А., Леонова Т. А., Кохан С. Б., Лузина Е. Б., Полулях О. Е. Индекс массы тела и формирование сердечно-сосудистой патологии у пациентов, получающих лечение супрессивными дозами левотироксина	98
Иванов С. А., Залуцкий И. В. Реконструкция наружного носа аутологичными тканями и пластическим материалом с включением аллогенного хряща	103

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

Айзберг Р. Е. О сегментации Припятско-Днепровско-Донецкого авлакогена	111
--	-----

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Витязь П. А., Шматов А. А., Девойно О. Г. Упрочнение сталей при диффузионном насыщении карбидообразующими металлами	117
Фисенко С. П., Ходыко Ю. А. Броуновская диффузия наночастиц внутри сферической капли переменного радиуса	123

CONTENTS

MATHEMATICS

Egorov A. D. Approximate formulas for calculating the mathematical expectation of functionals of solution of the Ito equations in a Hilbert space.....	7
Kharin Yu. S., Maltsev M. V., Sologub N. S. Vector Markov chain with partial connections and statistical inferences on its parameters.....	14
Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I. Classical solution of the mixed problem for the wave equation with the integral condition.....	22
Mozhey N. P. Normal connections on reductive homogeneous spaces with an unsolvable transformation group....	28

PHYSICS

Guzatov D. V., Gaponenko S. V. Application of plasmonic luminescence enhancement for improvement of LED systems.....	37
Kudryashov V. V., Baran A. V. Tunneling through a smooth parabolic barrier of finite height.....	43
Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E. Influence of vacancy defects and impurities on the electronic structure of two-dimensional crystals of MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ and WSe ₂	48

CHEMISTRY

Dubatouka K. I., Agabekov V. E., Lutsik I. L., Yatsevich V. N., Adzerikho I. E. Effect of liposomal streptokinase on the D-dimers formation.....	54
Grigoriev Y. V., Grigorieva I. M., Voitekovich S. V., Ivashkevich O. A. Sorption extraction of Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ and Pb ²⁺ from aqueous solutions by tetrazole polymers based on commercial acrylonitrile copolymer.....	59
Litvinko N. M., Antonchik G. N., Glushakova T. G., Gerlovsky D. O. Features of the protein-protein interaction of cytochrome P450 and PLA ₂ of different nature revealed using circular dichroism spectroscopy.....	64

BIOLOGY

Padvitski Ts. A., Galinousky D. V., Anisimova N. V., Khotyleva L. V., Kilchevsky A. V. Transcriptome analysis of higher plants cellulose synthase genes using RNA-sequencing data.....	72
Laman N. A., Kem K. R., Khripach V. A., Sudnik A. F. Influence of seeds incrustation by N-phosphono-methylglycine and epibrassinolide mixtures on the plant growth.....	84
Hetka N. V., Shutova A. G., Pobolovets T. A., Titok V. V. Composition of volatile essential oils released into the atmosphere by the leaves of the representatives of the family <i>Lauraceae</i> Juss. in the hothouse culture and their antimicrobial activity.....	91

MEDICINE

Mityukova T. A., Bezler Zh. A., Leonova T. A., Kohan S. B., Luzina E. B., Poluljah O. E. Body mass index and the formation of cardiovascular pathology in patients treated with suppressive doses of levothyroxine.....	98
Ivanov S. A., Zalutsky I. V. Reconstruction of the external nose using autologous tissue and plastic material, including an allogenic cartilage graft.....	103

EARTH SCIENCES

Aizberg R. Ye. Segmentation of the Pripyat–Dnieper–Donetsk aulacogen.....	111
--	-----

TECHNICAL SCIENCES

Vitiaz P. A., Shmatov A. A., Devoino O. G. Strengthening for steels at diffusion saturation by carbide-forming metals.....	117
Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Brownian diffusion of nanoparticles in a spherical droplet of variable radius.....	123

ISSN 0002–354X (print)

МАТЕМАТИКА
MATHEMATICS

УДК 519.21+519.6

Поступило в редакцию 26.09.2016
Received 26.09.2016**А. Д. Егоров***Институт математики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ПРИБЛИЖЕННЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОЖИДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛОВ
ОТ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ИТО В ГИЛЬБЕРТОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ***(Представлено членом-корреспондентом Л. А. Яновичем)*

Получены приближенные формулы для вычисления математического ожидания функционалов от решений стохастических линейных уравнений Ито в гильбертовом пространстве. Подход основан на использовании функциональных квадратурных формул.

Ключевые слова: стохастические уравнения в гильбертовом пространстве, математические ожидания от решений, приближенные формулы.

A. D. Egorov*Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***APPROXIMATE FORMULAS FOR CALCULATING THE MATHEMATICAL EXPECTATION OF
FUNCTIONALS OF SOLUTION OF THE ITO EQUATIONS IN A HILBERT SPACE***(Communicated by Corresponding Member L. A. Yanovich)*

Approximate formulas for evaluation of mathematical expectation of functionals of solution of the linear stochastic Ito equations in the Hilbert space are obtained. The approach is based on using the functional quadrature formulas.

Keywords: stochastic differential equations in Hilbert spaces, mathematical expectations from solutions, approximate formulas.

В данной работе рассматриваются вопросы приближенного вычисления математических ожиданий функционалов от случайных процессов, индексированных пространственной и временной переменными. Актуальность исследования обусловлена использованием процессов такого вида в теории стохастических дифференциальных уравнений с частными производными [1–5]. Получены приближенные формулы для математических ожиданий функционалов от решений линейных уравнений Ито с аддитивным шумом и некоторых видов уравнений с мультипликативным шумом в бесконечномерных пространствах. В качестве ведущего процесса рассматривается винеровский процесс со значениями в гильбертовом пространстве. Вопросы построения приближенных формул для вычисления математических ожиданий функционалов от решений данного класса задач ранее не рассматривались. Отметим, что непосредственное применение сеточных аппроксимаций решений стохастических дифференциальных уравнений с частными производными (см., напр., [6]) для вычисления математических ожиданий функционалов от решений малоэффективно в силу невозможности найти распределение аппроксимирующих траекторий решения и в связи с трудностью оценки погрешности при последующем применении метода статистического моделирования к вычислению ожиданий функционала от аппроксимирующих траекторий. Необходимые

определения и основные положения, касающиеся теории случайных процессов, индексированных пространственной и временной переменными, и в общем случае случайных процессов, принимающих значения в бесконечномерных пространствах, можно найти в [1–2].

Пусть \mathfrak{H} – сепарабельное гильбертово пространство, (Ω, \mathcal{F}, P) – вероятностное пространство, $X = X(t, \omega)$, $(t \in [0, T], \omega \in \Omega)$, гауссовский случайный процесс, принимающий значения в \mathfrak{H} . По определению, процесс X называется гауссовским, если для любого $n \in \mathbb{N}$ и произвольных положительных чисел $t_1, \dots, t_n \in [0, T]$ случайная величина $(X(t_1), \dots, X(t_n)) \in \mathfrak{H}^n$ является гауссовской. Будем предполагать, что среднее значение процесса $m(t) = E[X(t)] = 0$. Обозначим через $\langle \xi, X \rangle$ линейный непрерывный функционал на $C([0, T], \mathfrak{H})$. Не ограничивая общности, можно полагать, что $\langle \xi, X \rangle = \int_0^T (\xi(t), X(t))_{\mathfrak{H}} dt$, где $\xi = \xi(t)$ ($t \in [0, T]$) – функция, принимающая значения в \mathfrak{H} (см., напр., [7, с. 807]). Тогда

$$E[\exp\{i\langle \xi, X \rangle\}] = \exp\left\{-\frac{1}{2}(K\xi, \xi)_{\mathfrak{H} \otimes [0, T]}\right\},$$

где $(K\xi, \eta)_{\mathfrak{H} \otimes [0, T]} = (RQ\xi, \eta)_{\mathfrak{H} \otimes [0, T]} = \int_0^T \int_0^T R(t, s)(\xi(t), \eta(s))_{\mathfrak{H}} dt ds$; K – линейный оператор в $\mathfrak{H} \otimes [0, T]$, заданный ядром $B(t, s) = R(t, s)(Q \cdot, \cdot)_{\mathfrak{H}}$; Q – ядерный оператор в \mathfrak{H} и $R(t, s)$ – вещественнозначная симметричная функция, определяющие гауссовское распределение случайного вектора $(X(t_1), \dots, X(t_n)) \in \mathfrak{H}^n$. (Заметим, что точки в выражении $B(t, s) = R(t, s)(Q \cdot, \cdot)_{\mathfrak{H}}$ указывают на элементы пространства $\mathfrak{H} \otimes [0, T]$.)

Имеет место формула

$$E[g(\langle X, \eta_1 \rangle, \dots, \langle X, \eta_n \rangle)] = \int_{R^n} g(u) p_{\eta_1, \dots, \eta_n}(u) d^n(u),$$

где $p_{\eta_1, \dots, \eta_n}(u)$ – гауссовская плотность распределения вектора $(\langle X, \eta_1 \rangle, \dots, \langle X, \eta_n \rangle)$, элементы матрицы ковариаций которого имеют вид $(K\eta_k, \eta_j)_{\mathfrak{H} \otimes [0, T]}$, $k, j = 1, 2, \dots, n$; $u = (u_1, \dots, u_n)$, $d^n u = du_1 \cdots du_n$.

Наиболее часто встречающимся в приведенных ссылках и в приложениях процессом рассматриваемого нами вида является Q -винеровский процесс $W \equiv W(t) = W(t, \omega)$, $(t \in [0, T], \omega \in \Omega)$, определяемый корреляционной функцией $B(t, s) = (t \wedge s)(Q \cdot, \cdot)_{\mathfrak{H}}$, где используется обозначение $(t \wedge s) = \min(t, s)$. В [2] показано, что имеет место представление $W(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \sqrt{\lambda_k} \beta_k(t) e_k$, где $\beta_k(t) = \frac{1}{\sqrt{\lambda_k}} (W(t), e_k)_{\mathfrak{H}}$, $k = 1, 2, \dots$, – вещественнозначные взаимно независимые винеровские процессы, $e_k, \lambda_k, k = 1, 2, \dots$, – ортонормированные собственные функции, образующие базис в \mathfrak{H} , и соответствующие собственные значения оператора Q . В частности, имеет место представление

$$(K\xi_k, \xi_j)_{\mathfrak{H} \otimes [0, T]} = \int_0^T \int_0^T (t \wedge s)(Q\xi_k(t), \xi_j(s))_{\mathfrak{H}} dt ds.$$

В качестве естественного класса функционалов от процесса $X = X(t, \omega)$, для которых нами построены приближенные формулы вычисления математического ожидания, рассмотрен класс функционалов, достаточно хорошо аппроксимируемых функциональными многочленами. Произвольный функциональный многочлен степени n от траекторий процесса $X = X(t, \omega)$ в этом случае можно представить в виде $P_n(X) = p_0 + \sum_{k=1}^n \sum_{j_1, \dots, j_k=1}^{\infty} c_{j_1, \dots, j_k} \prod_{l=1}^k \langle \xi_{j_l}, X \rangle$, где $\langle \xi_{j_l}, X \rangle = \int_0^T (\xi_{j_l}(t), X(t))_{\mathfrak{H}} dt$, p_0, c_{j_1, \dots, j_k} – вещественные константы. Приближенная формула, точная для многочленов третьего порядка, имеет вид

$$E[F(X(\cdot))] \approx J(F) \equiv \left(1 - \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k\right) F(0) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_k}{2T} \int_{-T}^T F(1_{[0, \cdot]}(|u|) \text{sign}(u) e_k) du. \quad (1)$$

Приближенные формулы, точные для многочленов произвольного фиксированного порядка n , могут быть с использованием (1) выписаны в явном виде в соответствии с общей методикой построения таких формул для функциональных интегралов в линейных пространствах [8; 9].

Имеет место составная приближенная формула третьей степени точности, сходящаяся к точному значению математического ожидания интегрируемого функционала:

$$E[F(X(\cdot))] \approx J_N(F) \equiv E \left[F \left(\sum_{k=1}^{\infty} \sqrt{\lambda_k} \sum_{j=1}^N \xi_{kj} \gamma_j(\cdot) e_k \right) \right] + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_k}{2T} \int_{-T}^T F(1_{[0, \cdot]}(|u|) \text{sign}(u) e_k) du - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_k}{2T} \int_{-T}^T F \left(\text{sign}(u) \sum_{j=1}^N (1_{[0, *]}(|u|), \gamma_j(*))_{\mathcal{H}_W} \gamma_j(\cdot) e_k \right) du, \tag{2}$$

где $\xi_{kj} = (\beta_k, \gamma_j)_{\mathcal{H}_W} \equiv (\beta_k(*), \gamma_j(*))_{\mathcal{H}_W}$; \mathcal{H}_W – пространство Камерона–Мартина, порожденное случайным процессом $\beta_k(t)$ (для каждого k свой экземпляр одного и того же пространства \mathcal{H}_W); $j = 1, 2, \dots$, – ортонормированный базис в \mathcal{H}_W [8; 9].

В частных случаях при задании конкретных пространств \mathfrak{H} и операторов Q приближенные формулы могут упроститься. Так, в случае когда $\mathfrak{H} = L_2[a, b]$ и Q задан факторизуемым ядром $Q(x, y)$ вида $Q(x, y) = \int_a^b q(x, v)q(y, v)dv$, имеет место следующая приближенная формула третьей степени точности:

$$E[F(X(\cdot))] \approx (1 - (b - a))F(0) + \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \int_a^b F(1_{[0, \cdot]}(|u|) \text{sign}(u) q(*, v)) dv du. \tag{3}$$

Точность данных формул для многочленов доказывается непосредственным вычислением правой и левой частей равенств (1)–(3).

Перейдем далее к рассмотрению приближенных формул для математических ожиданий функционалов от решения уравнения Ито в сепарабельном гильбертовом пространстве с ведущим Q -винеровским процессом:

$$X(t) = x_0 + \int_0^t AX(s)ds + BW_t, \quad t \in [0, T], \tag{4}$$

где $A : D(A) \subset H \rightarrow H$ и $B : U \rightarrow H$ – линейные операторы. Предполагается, что соответствующая детерминированная задача $u'(t) = Au(t)$, $u(0) = x_0 \in H$, хорошо поставлена, т. е. A генерирует сильно непрерывную полугруппу $S(\cdot)$ в H . Предсказуемый H -значный случайный процесс $t \in [0, T]$ называется слабым решением уравнения (1), если почти все его траектории интегрируемы по Бохнеру и для всех $\zeta \in D(A^*)$ и всех $t \in [0, T]$ имеет место равенство

$$\langle X(t), \zeta \rangle = \langle x_0, \zeta \rangle + \int_0^t \langle X(s), A^* \zeta \rangle ds + \langle BW_t, \zeta \rangle \text{ п. н.}$$

Определяется процесс $W_A(t) = \int_0^t S(t-s)BdW_s$, называемый стохастической сверткой [2]. В предположении $\int_0^T \|S(r)B\|_{L_2(U_0, H)}^2 dr = \int_0^T \text{Tr}[S(r)BQB^*S^*(r)]dr < \infty$ процесс $W_A(\cdot)$ является гауссовским непрерывным в среднем квадратичном и имеет предсказуемую версию; мера, соответствующая процессу $W_A(t)$, является симметричной гауссовской мерой на пространстве $L_2([0, T]; H)$ с ковариационным оператором

$$\mathcal{K}\varphi(t) = \int_0^T g(t, s)\varphi(s)ds, \quad g(t, s) = \int_0^{t \wedge s} S(t-r)BQB^*S^*(s-r)dr, \tag{5}$$

где B^*, S^* – сопряженные операторы. В указанных предположениях уравнение (4) имеет единственное слабое решение, которое дается формулой

$$X(t) = S(t)x_0 + \int_0^t S(t-s)BdW_s, \quad t \in [0, T]. \tag{6}$$

В качестве естественного класса функционалов от процесса $X = X(t, \omega)$, для которых построены приближенные формулы вычисления математического ожидания, рассмотрен класс функционалов, аппроксимируемых функциональными многочленами от функций, принимающих значения в H .

Т е о р е м а 1. Пусть U и H – гильбертовы пространства функций, ядро оператора Q представимо в виде $Q(x, y) = \int q(x, v)q(y, v)p(v)dv$, $(Q^{1/2}h)(v) = \int q(v, x)h(x)dx$, $p_0 = \left(\int_V p(v)dv\right)^{-1}$. Тогда имеет место следующая приближенная формула, которая является точной в случае, когда F является функциональным многочленом степени $n \leq 3$:

$$E[F(X(\cdot))] \approx \frac{p_0}{2T} \int_{-T}^T \int p(v)F(T^{1/2}p_0^{-1}1_{[0, \cdot]}(|u|)\text{sign}(u) \times \\ S(\cdot - u)BQ^{1/2} + S(\cdot)x_0) dudv \equiv J(F),$$

Точность формулы доказывается непосредственным вычислением с использованием (5), (6). Приведем доказательство точности формулы для мономов второго порядка:

$$J((g, X(t) - S(t)x_0)_H (h, X(s) - S(s)x_0)_H) = \\ \int_V \int_0^{t \wedge s} p(v)(g, S(t-u)BQ^{1/2}(v))_H (h, S(t-u)BQ^{1/2}(v))_H dudv = \\ \int_V \int_0^{t \wedge s} p(v)(B^*S^*(t-u)g, Q^{1/2}(v))_H (B^*S^*(t-u)h, Q^{1/2}(v))_H dudv = \\ \int_0^{t \wedge s} (B^*S^*(t-u)g \otimes B^*S^*(t-u)h, \int_V Q^{1/2}(v) \otimes Q^{1/2}(v)p(v)dv)_{H \otimes H} du = \\ \int_0^{t \wedge s} (B^*S^*(t-u)g \otimes B^*S^*(t-u)h, \int_V Q^{1/2}(v) \otimes Q^{1/2}(v)p(v)dv)_{H \otimes H} du = \\ \int_0^{t \wedge s} (QB^*S^*(t-u)g, B^*S^*(t-u)h)_{H \otimes H} du = \left(\int_0^{t \wedge s} S(t-u)BQB^*S^*(t-u)dug, h \right)_H,$$

что совпадает с точным значением (5).

Формулы более высокого порядка точности могут быть получены аналогично приведенным в [8; 9] для интегралов по гауссовой мере.

П р и м е р 1. Пусть $H = L^2(R)$, $Au = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$, $D(A)$ – пространство Соболева, $D(B) = U = L^2(R)$, B – интегральный оператор в $L^2(R)$ с ядром $b(x, y)$, $Q(x, y) = \int_R q(x, v)q(y, v)p(v)dv$. В этом случае

$$S(t)f(x) = e^{tA}f(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi t}} \int_R \exp\left\{-\frac{(x-y)^2}{4t}\right\} f(y)dy$$
 и имеет место формула

$$E[F(X(\cdot))] \approx \frac{p_0}{2T} \int_{-T}^T \int_R F(T^{1/2}p_0^{-1}1_{[0, \cdot]}(|u|)\text{sign}(u) \times \\ \int_R q(v, z) \int_R b(z, y)S(y - *, \cdot) dydz + S(*, \cdot)x_0) dudv.$$

Линейные уравнения Ито с мультипликативным шумом в общем случае имеют вид

$$dX(t) = AX(t)dt + B(X(t))dW(t), X(0) = g \in H, t \in [0, T],$$

где $W(t)$, $t \geq 0$, Q -винеровский процесс на $U_1 \supset U$; $A: D(A) \subset H \rightarrow H$ – инфинитезимальный генератор сильно непрерывной полугруппы $S(t) = e^{tA}$, $B: D(B) \subset U \rightarrow L_2^0$ – линейный оператор, $L_2^0 = L_2(U_0; H)$ – пространство операторов Гильберта–Шмидта из U_0 в H ; $U_0 = Q^{1/2}U$. Явный вид решения может быть получен только в специальных случаях. В частности, в [2] приведены условия существования сильного решения уравнения

$$dX = g + AXdt + \sum_{k=1}^N B_k X d\beta_k, \quad X(0) = g \in H, \tag{7}$$

где $B_k : D(B_k) \subset H \rightarrow H$, $B_k : D(B_k) \subset H \rightarrow H$, $k = 1, 2, \dots, N$, являются генераторами полугрупп $S(t) = e^{tA}$ и $S_k(t) = e^{tB_k}$ соответственно; $\beta_1(\cdot), \dots, \beta_N(\cdot)$ – независимые винеровские процессы, определенные выше, операторы B_1, \dots, B_N генерируют взаимно коммутирующие C_0 -группы S_k , $k = 1, 2, \dots, N$; в предположении, что выполнены условия существования решения уравнения $v'(t) = U^{-1}(t)CU(t)v(t)$, $v(0) = g$, решение уравнения может быть представлено в виде $X(\cdot) = U(\cdot)v(\cdot)$, где $U(t) = \prod_{k=1}^N S_k(\beta_k(t))$. Однако даже при наличии явного решения приближенные формулы для вычисления математического ожидания от решения данного уравнения в общем случае не построены даже при требовании их точности для мономов второго порядка $(g, X_t)_H (h, X_s)_H$. Ниже рассмотрены два частных случая уравнения (7), для которых нами получены приближенные формулы, одна из которых точна для функциональных полиномов третьей степени, а другая точна для линейных функционалов и функционала специального вида.

Т е о р е м а 2. Пусть задано уравнение (7), где $B_1 \equiv B = bI$, $b \in R$, I – тождественный оператор, $t \in [0, 1]$, и выполняются приведенные выше условия существования сильного решения. Тогда имеет место следующая приближенная формула, точная для функциональных многочленов третьей степени от решения

$$E[F(X(\cdot))] \approx F(1) + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^2 (-1)^l \int_{-1}^1 F(\theta(u, \cdot, l)) e^{A(\cdot)} g \, du \equiv J(F),$$

где $\theta(u, t, l) = b^{1/2} [l/2] \exp\{b|u|/2\} 1_{[0, \cdot]}(|u|) \text{sign}(u) + \exp\{2b \min(\cdot, |u|)\}$, $A(t) = tA$, $[l/2]$ – целая часть числа.

Доказательство. Достаточно проверить точность формулы для мономов $\bigotimes_{n=1}^m X(t_n)$, $m = 1, 2, 3$. Вычислим

$$E \left[\bigotimes_{n=1}^3 X(t_n) \right] = E \left[\bigotimes_{n=1}^3 \left(e^{(\beta(t) - (b^2/2)t)I} e^{tA} g \right) \right] =$$

$$E \left[\prod_{n=1}^3 e^{\beta(t_n) - (b^2/2)t_n} \right] \bigotimes_{n=1}^3 (e^{t_n A} g) = \exp \left\{ \sum_{n=2}^3 \sum_{j=1}^{n-1} (t_n \wedge t_j) \right\} \bigotimes_{n=1}^3 (e^{t_n A} g).$$

Имеем далее

$$J \left(\bigotimes_{n=1}^3 X(t_n) \right) = 1 + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^2 (-1)^l \int_{-1}^1 \bigotimes_{n=1}^3 (\theta(u, t_n, l)) e^{t_n A} g \, du =$$

$$1 + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^2 (-1)^l \int_{-1}^1 \prod_{n=1}^3 \theta(u, t_n, l) \, du \bigotimes_{n=1}^3 (e^{t_n A} g) = \exp \left\{ \sum_{n=2}^3 \sum_{j=1}^{n-1} (t_n \wedge t_j) \right\} \bigotimes_{n=1}^3 (e^{t_n A} g)$$

(см. [10, скалярный случай]), т. е. совпадает с точным значением момента. Точность формулы для полиномов меньше третьей степени доказывается аналогично.

Рассмотрим теперь частный случай уравнения (7), когда $H = L^2(R)$, $Au = u_{xx}$, $D(A) = H^2(R)$, $b \in R$, $D(B) = H^1(R)$, $U = R$, $W(t) = \beta(t)$. В этом случае можно выписать явное решение $X(t) = e^{(1-b^2/2)tA} e^{B\beta(t)} g$ в предположении выполнения условия $1 - b^2/2 > 0$. Предварительно вычислим математическое ожидание функционала $F(X) = (X_t, X_s)_H$ от решения; для этого мы перепишем решение в виде $X(t, x) = e^{(1-b^2/2)tB^2} e^{B\beta(t)} g$:

$$E[(X_t, X_s)_H] = E \left[\left(e^{(1-b^2/2)tB^2} e^{B\beta(t)} g, e^{(1-b^2/2)sB^2} e^{B\beta(s)} g \right)_H \right] =$$

$$E \left[\left(e^{b(\beta(t)+\beta(s))B + (1-b^2/2)(t+s)B^2} g, g \right)_H \right] = \left(e^{(1-b^2/2)(t+s)B^2} E \left[e^{b(\beta(t)+\beta(s))B} \right] g, g \right)_H =$$

$$\left(e^{(1-b^2/2)(t+s)B^2 + b^2/2(t+s+2(t \wedge s))B^2} g, g \right)_H = \left(e^{(t+s)B^2 + b^2(t \wedge s)B^2} g, g \right)_H.$$

(используем симметричность операторов, коммутруемость B, B^2 и полугрупповое свойство операторных экспонент, а также представление $b(\beta(t) + \beta(s)) = b \int_0^1 (1_{[0,t]}(\tau) + 1_{[0,s]}(\tau)) d\beta(\tau) \equiv \eta$, где η является гауссовской случайной величиной с нулевым средним и дисперсией $t + s + 2(t \wedge s)$).

Т е о р е м а 3. *Имеет место приближенная формула*

$$E[F(X_{(\cdot)})] \approx \nabla F(e^{tB^2} g) + \frac{1}{2} \int_{-1}^1 F \left(b 1_{[0,t]}(|u|) \text{sign}(u) e^{(\cdot)B^2} B e^{\frac{1}{2}|u|b^2 B^2} g \right) du \equiv J(F(X_{(\cdot)})),$$

где $\nabla F(g) = \frac{1}{2}(F(g) - F(-g))$ – точная для постоянного функционала, линейных функционалов от решения и точная для скалярного произведения $(X_t, X_s)_H$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Точность формулы для постоянного функционала $F(f) = \text{const}$ и линейных функционалов $(X_{(\cdot)}, f)$, $f \in H$, вытекает из свойств оператора ∇ и кососимметричности подынтегральной функции в правой части формулы. Докажем точность приближенной формулы для функционала $(X_t, X_s)_H$. Имеем

$$\begin{aligned} J((X_t, X_s)_H) &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \left(b 1_{[0,t]}(|u|) \text{sign}(u) e^{tB^2} B e^{\frac{1}{2}|u|b^2 B^2} g, b 1_{[0,s]}(|u|) \text{sign}(u) e^{sB^2} B e^{\frac{1}{2}|u|b^2 B^2} g \right)_H du = \\ &= \int_0^{t \wedge s} \left(b e^{tB^2} B e^{\frac{1}{2}ub^2 B^2} g, b e^{sB^2} B e^{\frac{1}{2}ub^2 B^2} g \right)_H du = \int_0^{t \wedge s} \left(b^2 e^{(t+s)B^2} B e^{ub^2 B^2} g, g \right)_H du = \\ &= \int_0^{t \wedge s} \left(b^2 e^{(t+s)B^2} B^2 e^{ub^2 B^2} g, g \right)_H du = \int_0^{t \wedge s} \left(e^{(t+s)B^2} \frac{d}{du} e^{ub^2 B^2} g, g \right)_H du = \\ &= \left(e^{(t+s)B^2} \int_0^{t \wedge s} \frac{d}{du} e^{ub^2 B^2} g du, g \right)_H = \left(e^{(t+s)B^2 + (t \wedge s)b^2 B^2} g, g \right)_H - (g, g)_H, \end{aligned}$$

где мы использовали соотношения $\frac{d}{du} e^{ub^2 B^2} g = b^2 B^2 e^{ub^2 B^2} g$ и $\int_0^t \frac{d}{du} e^{ub^2 B^2} g du = e^{ub^2 B^2} g - g$. Теорема доказана.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф15-035).

Acknowledgement. The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Agreement no. Ф15-035).

Список использованных источников

1. Далецкий, Ю. Л. Меры и дифференциальные уравнения в бесконечномерных пространствах / Ю. Л. Далецкий. – М.: Наука, 1983. – 383 с.
2. Da Prato, G. Stochastic Equations in Infinite Dimensions / G. Da Prato, J. Zabczyk. – Cambridge University Press, 1992. – 454 p.
3. Gawarecki, G. Stochastic Differential Equations in Infinite Dimensions with Applications to Stochastic Partial Differential Equations / G. Gawarecki, V. Mandrekar. – Springer, 2011. – 274 p. doi: 10.1007/978-3-642-16194-0.
4. A Minicourse on Stochastic Partial Differential Equations / R. C. Dalang [et al.]. – Springer, 2006. – 222 p.
5. Hairer, M. An Introduction to Stochastic PDEs / M. Hairer. – The University of Warwick/Courant Institute, 2009. – 78 p.
6. Jentzen, A. Taylor Approximations for Stochastic Partial Differential Equations / A. Jentzen, P. E. Kloeden. – Philadelphia: SIAM Press, 2011. – 235 p.
7. Эдвардс, Р. Функциональный анализ. Теория и приложения / Р. Эдвардс. – М.: Мир, 1969. – 1071 с.
8. Egorov, A. D. Functional integrals: Approximate evaluations and applications / A. D. Egorov, P. I. Sobolevsky, L. A. Yanovich. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. – 418 p.
9. Егоров, А. Д. Введение в теорию и приложения функционального интегрирования / А. Д. Егоров, Е. П. Жидков, Ю. Ю. Лобанов. – М.: Физматлит, 2006. – 400 с.
10. Egorov, A. Approximate formulas for expectations of functionals of solutions to stochastic differential equations / A. Egorov, K. Sabelfeld // Monte Carlo methods and applications. – 2010. – Vol. 16, N 2. – P. 95–127. doi: 10.1515/mcma.2010.003.

References

1. Daletskii Yu. L. *Measures and differential equations in infinite spaces*. Moscow, Nauka, 1983. 383 p. (in Russian)
2. Da Prato G., Zabczyk J. *Stochastic Equations in Infinite Dimensions*. Cambridge University Press, 1992. 454 p.

3. Gawarecki G., Mandrekar V. *Stochastic Differential Equations in Infinite Dimensions with Applications to Stochastic Partial Differential Equations*. Springer, 2011. 274 p. doi: 10.1007/978-3-642-16194-0.
4. Dalang R. C., Khoshnevisan D., Mueller C., Nualart D., Xiao Y. *A Minicourse on Stochastic Partial Differential Equations*. Springer, 2006. 222 p.
5. Hairer M. *An Introduction to Stochastic PDEs*. The University of Warwick, Courant Institute, 2009. 78 p.
6. Jentzen A., Kloeden P. E. *Taylor Approximations for Stochastic Partial Differential Equations*. Philadelphia, SIAM Press, 2011. 235 p.
7. Edwards R. *Functional analysis. Theory and applications*. Moscow, Mir, 1969. 1071 p. (in Russian)
8. Egorov A. D., Sobolevsky P. I., Yanovich L. A. *Functional integrals: Approximate evaluations and applications*. Kluwer Academic Publishers, 1993. 418 p.
9. Egorov A. D., Zhidkov E. P., Lobanov Yu. Yu. *An introduction to the theory and applications of functional integration*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2006. 400 p. (in Russian)
10. Egorov A., Sabelfeld K. Approximate formulas for expectations of functionals of solutions to stochastic differential equations. *Monte Carlo methods and applications*, 2010, vol. 16, no. 2, pp. 95–127. doi: 10.1515/mcma.2010.003.

Информация об авторе

Егоров Александр Дмитриевич – д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник, Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: egorov@im.bas-net.by.

Для цитирования

Егоров, А. Д. Приближенные формулы для вычисления математического ожидания функционалов от решения уравнения Ито в гильбертовом пространстве / А. Д. Егоров // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 7–13.

Information about the author

Egorov Aleksandr Dmitrievich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief researcher, Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: egorov@im.bas-net.by.

For citation

Egorov A. D. Approximate formulas for calculating the mathematical expectation of functionals of solution of the Ito equations in a Hilbert space. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 7–13. (in Russian)

Член-корреспондент Ю. С. Харин, М. В. Мальцев, Н. С. Сологуб

*НИИ прикладных проблем математики и информатики Белорусского государственного университета,
Минск, Республика Беларусь*

ВЕКТОРНАЯ ЦЕПЬ МАРКОВА С ЧАСТИЧНЫМИ СВЯЗЯМИ И СТАТИСТИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ О ЕЕ ПАРАМЕТРАХ

Предложена новая малопараметрическая модель дискретных временных рядов – однородная векторная цепь Маркова s -го порядка с частичными связями, для которой условное распределение вероятностей определяется лишь некоторыми компонентами предыдущих векторов-состояний. Установлены вероятностные свойства модели: критерий эргодичности, условия, при которых стационарное распределение вероятностей является равномерным. Построены состоятельные статистические оценки параметров модели.

Ключевые слова: векторная цепь Маркова с частичными связями, критерий эргодичности, статистическое оценивание параметров.

Corresponding Member Yu. S. Kharin, M. V. Maltsev, N. S. Sologub

*Research Institute for Applied Problems of Mathematics and Informatics of the Belarusian State University,
Minsk, Republic of Belarus*

VECTOR MARKOV CHAIN WITH PARTIAL CONNECTIONS AND STATISTICAL INFERENCES ON ITS PARAMETERS

A new mathematical model of discrete time series is proposed. It is called homogenous vector Markov chain of the order s with partial connections. The conditional probability distribution for this model is determined only by a few components of previous vector states. Probabilistic properties of the model are given: ergodicity conditions and conditions under which the stationary probability distribution is uniform. Consistent statistical estimators for model parameters are constructed.

Keywords: vector Markov chain with partial connections, ergodicity conditions, statistical estimation of parameters.

Введение. Цепь Маркова – широко используемая на практике математическая модель дискретных временных рядов, которая применяется в экономике [1], генетике [2], социологии [3]. Еще одной важной областью приложения этой модели является защита информации [4]. Неотъемлемыми элементами систем защиты информации являются криптографические генераторы – программные, аппаратные или программно-аппаратные устройства, предназначенные для получения случайных или псевдослучайных последовательностей [5]. Для псевдослучайной последовательности каждый ее элемент является функцией предыдущих элементов, поэтому в выходных последовательностях криптографических генераторов присутствуют зависимости, как правило, большой глубины. Для описания таких зависимостей адекватной моделью является цепь Маркова порядка $s \gg 1$ [6]. К сожалению, непосредственно использовать цепь Маркова порядка s зачастую затруднительно, поскольку число параметров этой модели увеличивается экспоненциально с ростом s . В связи с этим в практических приложениях необходимы так называемые малопараметрические (parsimonious) марковские модели, число параметров которых зависит от s полиномиально [7]. К таким моделям относится разработанная в Белорусском государственном университете цепь Маркова порядка s с r частичными связями [8], для которой условное распределение вероятностей зависит не от всех s предыдущих состояний, а только от $r < s$ избранных. Целью данного сообщения является обобщение этой модели для векторной цепи Маркова с $m \geq 2$ компонентами и ее вероятностно-статистический анализ. Такая ситуация часто возникает в приложениях, связанных с анализом динамики многомерных стохастических данных.

Математическая модель. Примем обозначения: \mathbb{N} – множество натуральных чисел; $A = \{0, 1, \dots, N - 1\}$ – множество мощности $|A| = N \geq 2$; $m \in \mathbb{N}$ – число, которое будем называть размерностью

цепи Маркова, $J_i = (j_{i1}, \dots, j_{im}) \in A^m$, $i = 1, 2, \dots$, – m -мерный целочисленный вектор; $J_a^b = (J_a, \dots, J_b)$, $a, b \in \mathbb{N}$, $a \leq b$, – упорядоченный набор из $b - a + 1$ m -мерных векторов; $\{x_t = (x_{t1}, \dots, x_{tm}) \in A^m : t \in \mathbb{N}\}$ – заданная на вероятностном пространстве (Ω, F, P) однородная векторная цепь Маркова порядка s с пространством состояний A^m , начальным распределением вероятностей

$$\pi_{J_1^s}^{(0)} = P\{x_1 = J_1, \dots, x_s = J_s\}, \quad J_1, \dots, J_s \in A^m, \quad (1)$$

и матрицей вероятностей одношаговых переходов $P = (p_{J_1^s, J_{s+1}})$,

$$p_{J_1^s, J_{s+1}} = P\{x_t = J_{s+1} \mid x_{t-1} = J_s, \dots, x_{t-s} = J_1\}, \quad J_1, \dots, J_{s+1} \in A^m, \quad t = s + 1, s + 2, \dots \quad (2)$$

Такую цепь Маркова будем обозначать ВЦМ(s) – векторная цепь Маркова порядка s . Число независимых параметров матрицы P с учетом условия нормировки равно

$$D_s = N^{ms}(N^m - 1).$$

В табл. 1 для различных порядков s при $m = 8$ указано число параметров двоичной ВЦМ(s).

Т а б л и ц а 1. Число параметров двоичной ВЦМ(s)
Table 1. The number of parameters for the binary VMC(s)

s	1	2	4	8	16
D_s	65280	16711680	$\approx 1,095 \cdot 10^{12}$	$\approx 4,704 \cdot 10^{21}$	$\approx 8,677 \cdot 10^{40}$

Число параметров ВЦМ(s) возрастает экспоненциально, и непосредственное применение этой модели на практике возможно лишь при небольших значениях мощности N , размерности m и порядка цепи Маркова s . В связи с этим, развивая [8], построим модификацию этой модели, для которой условное распределение вероятностей определяется лишь некоторыми «значимыми» компонентами предыдущих векторов-состояний. Обозначим:

$$M_r = \{(k_1, l_1), (k_2, l_2), \dots, (k_r, l_r)\} \subseteq M^* = \{(k, l) : 1 \leq k \leq s, 1 \leq l \leq m\} -$$

шаблон-множество, представляющее собой упорядоченный в лексикографическом порядке набор $1 \leq r \leq sm$ различных значений пар индексов, причем $k_1 = 1$; M_r – множество всевозможных таких шаблонов; $S_{M_r}(J_t, \dots, J_{t+s-1}) = (j_{t+k_1-1, l_1}, \dots, j_{t+k_r-1, l_r})$, $t = 1, 2, \dots$, – функция-селектор, которая в соответствии с шаблон-множеством M_r «вырезает» r компонент из множества ms компонент $\{j_{u,l} : t \leq u \leq t + s - 1, 1 \leq l \leq m\} : S_{M_r} : A^{ms} \rightarrow A^r$; $Q = (q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}})$ – некоторая стохастическая $N^r \times N^m$ -матрица, $i_1, \dots, i_r \in A$, $I_{r+1} \in A^m$.

О п р е д е л е н и е. Если вероятности одношаговых переходов (2) допускают следующее мало-параметрическое представление:

$$p_{J_1^s, J_{s+1}} = q_{S_{M_r}(J_1, \dots, J_s), J_{s+1}} = q_{(j_{k_1, l_1}, \dots, j_{k_r, l_r}), J_{s+1}}, \quad J_1, \dots, J_{s+1} \in A^m, \quad (3)$$

то ВЦМ(s) назовем векторной цепью Маркова с r частичными связями и шаблоном связей M_r ; обозначать такую модель будем ВЦМ(s, r).

Из приведенного определения следует, что условное распределение вероятностей состояния x_t временного ряда в момент времени t зависит не от всех ms компонент s прошлых состояний, а только от r избранных компонент, которые определяются шаблон-множеством M_r . Если $r = sm$, то $M_r = M^*$, и в этом случае приходим к полносвязной векторной цепи Маркова s -го порядка: ВЦМ(s, sm) \equiv ВЦМ(s). Если $m = 1$, то ВЦМ(s, r) превращается в ранее разработанную модель ЦМ(s, r) [8].

Таким образом, ВЦМ(s, r) размерности m определяется следующими параметрами: $s \geq 1$ – порядок цепи Маркова; $r \in \{1, \dots, sm\}$ – число связей; $M_r \in \mathbf{M}_r$ – шаблон связей; Q – стохастическая $N^r \times N^m$ -матрица. Число независимых параметров для ВЦМ(s, r) равно

$$d = N^r(N^m - 1) + 2r - 1.$$

В табл. 2 для различных значений порядка s и числа связей r при $m = 8$ указано число параметров двоичной ВЦМ(s, r).

Т а б л и ц а 2. Число параметров двоичной ВЦМ(s, r)
Table 2. The numbers of parameters for the binary VMC(s, r)

(s, r)	(1, 2)	(2, 4)	(4, 6)	(8, 8)	(16, 10)	(32, 16)
d	1023	4087	16331	65295	261139	16711711

Из сравнения табл. 1 и 2 виден существенный выигрыш в числе параметров модели ВЦМ(s, r) по сравнению с полносвязной моделью ВЦМ(s).

Т е о р е м а 1. Однородная векторная цепь Маркова с частичными связями ВЦМ(s, r) является эргодической тогда и только тогда, когда найдется такое $c \in \mathbb{N}$, что выполняется неравенство

$$\min_{J_1^s, J_{c+1}^{c+s} \in A^{ms}} \sum_{J_{s+1}^c \in A^{m(c-s)}} \prod_{t=1}^c q_{S_{M_r}(J_t, \dots, J_{t+s-1}, J_{t+s})} > 0. \quad (4)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Для доказательства рассмотрим эквивалентную x_t цепь Маркова первого порядка с расширенным пространством состояний:

$$\bar{x}_t = (x_{t,1}, \dots, x_{t,m}, x_{t+1,1}, \dots, x_{t+1,m}, \dots, x_{t+s-1,1}, \dots, x_{t+s-1,m}) \in A^{ms},$$

матрица вероятностей одношаговых переходов которой имеет вид

$$\bar{P} = (\bar{p}_{I_1^s, J_1^s}), \quad \bar{p}_{I_1^s, J_1^s} = I\{I_2^s = J_1^{s-1}\} p_{I_1^s, J_s}, \quad (5)$$

где $I\{C\}$ – индикаторная функция события C , а $p_{I_1^s, J_s}$ определяется (3). Тогда эргодичность x_t эквивалентна эргодичности \bar{x}_t . Согласно критерию эргодичности, для цепи Маркова первого порядка [9] \bar{x}_t является эргодической тогда и только тогда, когда найдется такое $c \in \mathbb{N}$, что выполняется неравенство:

$$\min_{J_1^s, J_{c+1}^{c+s} \in A^{ms}} \bar{p}_{J_1^s, J_{c+1}^{c+s}}^{-(c)} > 0,$$

где $\bar{p}_{J_1^s, J_{c+1}^{c+s}}^{-(c)}$ – вероятность перехода из J_1^s в J_{c+1}^{c+s} для цепи Маркова \bar{x}_t за c шагов. В работе [10] получено следующее представление для этой вероятности:

$$\bar{p}_{J_1^s, J_{c+1}^{c+s}}^{-(c)} = \sum_{J_{s+1}^c \in A^{m(c-s)}} \prod_{t=1}^c p_{J_t^{t+s-1}, J_{t+s}},$$

откуда, используя равенство (3), получаем требуемый в теореме результат (4). \square

С л е д с т в и е 1. Если все элементы матрицы Q положительны, то ВЦМ(s, r) эргодична.

Пусть выполнен критерий эргодичности, сформулированный в теореме 1. Тогда, согласно [6; 9], существует стационарное распределение вероятностей, которое будем обозначать $(\pi_{J_1^s})$, $J_1^s \in A^{ms}$; его маргинальные распределения обозначим

$$\pi_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r) = P\{S_{M_r}(x_t, \dots, x_{t+s-1}) = (i_1, \dots, i_r)\},$$

$$\pi_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}) = P\{S_{M_r}(x_t, \dots, x_{t+s-1}) = (i_1, \dots, i_r), x_{t+s} = I_{r+1}\} = \pi_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r) q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}}.$$

Стационарное распределение вероятностей является решением системы линейных алгебраических уравнений

$$\begin{cases} \sum_{J_1^s \in A^{ms}} \bar{p}_{J_1^s, I_1^s} \pi_{J_1^s} = \pi_{I_1^s}, & I_1^s \in A^{ms}, \\ \sum_{J_1^s \in A^{ms}} \pi_{J_1^s} = 1. \end{cases}$$

Установим условия, при которых стационарное распределение вероятностей ВЦМ(s, r) является равномерным:

$$\pi_{J_1^s} = N^{-ms}, \quad J_1^s \in A^{ms}.$$

Т е о р е м а 2. Если для матрицы Q эргодической ВЦМ(s, r) выполняется условие

$$\sum_{I_1 \in A^m} q_{S_{M_r}(I_1, \dots, I_s), I_{s+1}} = 1, \quad I_2, \dots, I_{s+1} \in A^m, \quad (6)$$

то стационарное распределение вероятностей этой модели является равномерным.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Как и в теореме 1, для доказательства будем использовать эквивалентную x_t цепь Маркова первого порядка x_t с матрицей вероятностей одношаговых переходов (5). Известно [11], что стационарное распределение вероятностей цепи Маркова первого порядка является равномерным тогда и только тогда, когда ее матрица вероятностей одношаговых переходов бистохастическая:

$$\sum_{I_1^s \in A^{ms}} \bar{p}_{I_1^s, J_1^s} = 1, \quad J_1^s \in A^{ms}. \quad (7)$$

Преобразуем (7) с учетом (3) и (5):

$$\sum_{I_1^s \in A^{ms}} \bar{p}_{I_1^s, J_1^s} = \sum_{I_1^s \in A^{ms}} \mathbb{I}\{I_2^s = J_1^{s-1}\} p_{I_1^s, J_1^s} = \sum_{I_1 \in A^m} q_{S_{M_r}(I_1, J_1, \dots, J_{s-1}), J_s},$$

что соответствует (6). \square

Статистическое оценивание параметров. Для статистического оценивания параметров ВЦМ(s, r) построим вначале функцию правдоподобия. Введем обозначения:

$X^{(n)} = (x_1, \dots, x_n) \in A^{mn}$ – наблюдаемая реализация длины n векторной цепи Маркова ВЦМ(s, r);

$$v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}) = \sum_{t=1}^{n-s} \mathbb{I}\{S_{M_r}(x_t, \dots, x_{t+s-1}) = (i_1, \dots, i_r), x_{t+s} = I_{r+1}\},$$

$$v_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r) = \sum_{I_{r+1} \in A^m} v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}), \quad (i_1, \dots, i_r) \in A^r, \quad I_{r+1} \in A^m -$$

частотные статистики ВЦМ(s, r), вычисленные по реализации $X^{(n)}$.

Л е м м а. Если известны порядок цепи Маркова s , число связей r и шаблон-множество M_r , то функция правдоподобия для ВЦМ(s, r), построенная по реализации $X^{(n)}$, имеет вид

$$L_n(X^{(n)}, Q) = \pi_{x_1, \dots, x_s}^{(0)} \prod_{t=s}^{n-1} q_{S(x_{t-s+1}, \dots, x_t), x_{t+1}}. \quad (8)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Соотношение (8) следует из представления для n -мерного распределения вероятностей, которое получаем, используя обобщенную формулу умножения вероятностей, марковское свойство и определение ВЦМ(s, r):

$$\mathbb{P}\{X_1^n = J_1^n\} = \mathbb{P}\{X_1^s = J_1^s\} \prod_{t=s}^{n-1} \mathbb{P}\{x_{t+1} = J_{t+1} | X_1^t = J_1^t\} = \pi_{J_1, \dots, J_s}^{(0)} \prod_{t=s}^{n-1} q_{S_{M_r}(J_{t-s+1}, \dots, J_t), J_{t+1}}. \quad \square$$

С л е д с т в и е 2. Логарифмическая функция правдоподобия для ВЦМ(s, r) имеет вид

$$l_n(X^{(n)}, Q) = \ln \pi_{J_1, \dots, J_s}^{(0)} + \sum_{\substack{i_1, \dots, i_r \in A, \\ I_{r+1} \in A^m}} v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}) \ln q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}}. \quad (9)$$

Построим теперь оценку $\hat{Q} = (\hat{q}_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}})$ максимального правдоподобия (ОМП) матрицы Q .

Т е о р е м а 3. Если известны порядок цепи Маркова s , число связей r и шаблон-множество M_r , то ОМП вероятностей одношаговых переходов $q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}}$ имеют вид

$$\hat{q}_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}} = \begin{cases} \frac{v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1})}{v_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r)}, & \text{если } v_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r) > 0, \\ 1/N^m, & \text{если } v_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r) = 0. \end{cases} \quad (10)$$

До к а з а т е л ь с т в о. Для нахождения ОМП требуется решить задачу на условный экстремум:

$$\begin{cases} l_n(X^{(n)}, Q) \rightarrow \max_Q, \\ \sum_{I_{r+1} \in A^m} q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}} = 1, i_1, \dots, i_r \in A. \end{cases}$$

Эта задача распадается на N^r подзадач отыскания условного максимума для каждого набора (i_1, \dots, i_r) :

$$\begin{cases} \sum_{I_{r+1} \in A^m} v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}) \ln q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}} \rightarrow \max_{q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}}}, \\ \sum_{I_{r+1} \in A^m} q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}} = 1, i_1, \dots, i_r \in A. \end{cases} \quad (11)$$

Решив полученные задачи (11) методом множителей Лагранжа, приходим к оценкам (10). \square

Т е о р е м а 4. Если ВЦМ(s, r) является стационарной, то при $n \rightarrow \infty$ оценки (10) являются состоятельными в смысле сходимости по вероятности:

$$\hat{q}_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}} \xrightarrow{P} q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}}, i_1, \dots, i_r \in A, I_{r+1} \in A^m.$$

До к а з а т е л ь с т в о. Для стационарной цепи Маркова порядка s при $n \rightarrow \infty$ справедлива сходимость нормированных частот состояний к стационарному распределению [10]:

$$\hat{\pi}_{J_1^{s+1}} = \frac{1}{n-s} \sum_{t=1}^{n-s} I\{x_t = J_1, \dots, x_{t+s} = J_{s+1}\} \xrightarrow{P} \pi_{J_1^{s+1}} = \pi_{J_1^s} P_{J_1^s, J_{s+1}}.$$

Поскольку частоты $v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1})$, $v_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r)$, входящие в ОМП (10), – суммы частот $(s+1)$ -грамм, то также справедлива аналогичная сходимость при $n \rightarrow \infty$:

$$\hat{\pi}_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r) = \frac{1}{n-s} v_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r) \xrightarrow{P} \pi_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r),$$

$$\hat{\pi}_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}) = \frac{1}{n-s} v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}) \xrightarrow{P} \pi_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}) = \pi_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r) q_{(i_1, \dots, i_r), I_{r+1}},$$

откуда с учетом теоремы о функциональном преобразовании сходящихся по вероятности случайных последовательностей [13] получаем требуемый в теореме результат. \square

Строить статистическую оценку шаблон-множества, как и матрицы Q , при известных значениях s, r будем с помощью метода максимального правдоподобия. Обозначим: $M_r^+(M_{r-1})$ – множество шаблонов, которые получаются за счет расширения шаблона M_{r-1} на одну компоненту, которая выбирается из множества $M_* \setminus M_{r-1}$, $r = 2, 3, \dots$;

$$\hat{H}(M_r) = - \sum_{\substack{i_1, \dots, i_r \in A, \\ I_{r+1} \in A^m}} v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1}) \ln \frac{v_{s+1}^{M_r}(i_1, \dots, i_r, I_{r+1})}{v_s^{M_r}(i_1, \dots, i_r)} -$$

построенная по подстановочному принципу оценка условной энтропии Шеннона для будущего вектора x_{t+1} при условии состояния шаблона i_1, \dots, i_r .

Т е о р е м а 5. Если известны порядок цепи Маркова s и число связей r , то ОМП шаблон-множества M_r имеет вид

$$\hat{M}_r = \arg \min_{M_r \in \mathbf{M}_r} \hat{H}(M_r).$$

До к а з а т е л ь с т в о. Требуемое утверждение следует из представления логарифмической функции правдоподобия (9). \square

Построение оценки \widehat{M}_r путем полного перебора всех возможных значений шаблон-множества требует $O(nmN^{r+m}(sm)^{r-1})$ операций, и использование полного перебора поэтому возможно только при малом числе связей r . Для уменьшения вычислительной сложности предлагается алгоритм пошагового увеличения шаблона, который заключается в последовательном построении оценок:

$$\widehat{M}_{r_-}, \widehat{M}_{r_-+1}, \dots, \widehat{M}_r,$$

где $1 \leq r_- \leq r$. Начальный шаблон \widehat{M}_{r_-} строится с помощью алгоритма полного перебора; начальное значение числа связей r_- определяется исходя из имеющихся вычислительных ресурсов. Пошаговое наращивание шаблона для $r' = r_- + 1, \dots, r$, осуществляется по правилу

$$\widehat{M}_{r'} = \arg \min_{M_{r'} \in \mathcal{M}_{r'}^+(M_{r'-1})} \widehat{H}(M_{r'}).$$

Вычислительная сложность этого алгоритма имеет меньший порядок $O(nmN^{r+1}(sm)^{r-1})$.

Использование метода максимального правдоподобия для оценивания порядка цепи Маркова s и числа связей r приводит к проблеме, известной как over-fitting – чрезмерной «подгонке» модели под наблюдаемые данные [14]. Поэтому для построения оценок s и r предлагается использовать байесовский информационный критерий BIC [15], позволяющий преодолевать указанный недостаток. Оценки $(\widehat{s}, \widehat{r})$ определяются при решении задачи на минимум:

$$\begin{aligned} (\widehat{s}, \widehat{r}) &= \arg \min_{2 \leq s' \leq s_+, 1 \leq r' \leq r_+} BIC(s', r'), \\ BIC(s', r') &= -l_n(X^{(n)}, Q) + 2d \ln(n - s') = \\ &= - \sum_{\substack{i_1, \dots, i_{r'} \in A, \\ I_{r'+1} \in A^m}} v_{s'+1}^{M_{r'}}(i_1, \dots, i_{r'}, I_{r'+1}) \ln \frac{v_{s'+1}^{M_{r'}}(i_1, \dots, i_{r'}, I_{r'+1})}{v_{s'}^{M_{r'}}(i_1, \dots, i_{r'})} + (N^{r'}(N^m - 1) + 2r' - 1) \ln(n - s'), \end{aligned}$$

где $s_+ \geq 1, 1 \leq r_+ \leq ms_+$ – максимально допустимые значения параметров s и r соответственно, задаваемые априорно.

Численные результаты. Проиллюстрируем свойства построенных статистических оценок с помощью компьютерного моделирования. В экспериментах использовалась двоичная векторная цепь Маркова с частичными связями с параметрами: $m = 4, s = 4, r = 6, M_6 = \{(1, 1), (2, 2), (2, 4), (3, 1), (3, 2), (4, 3)\}$, элементы матрицы Q размерности $2^6 \times 2^4$ генерировались как случайные величины с равномерным распределением вероятностей на отрезке $[0, 1]$ (с учетом условия нормировки). Моделировались независимые реализации ВЦМ(s, r), состоящие из n двоичных m -векторов, $n \in \{10^5, 2 \cdot 10^5, \dots, 100 \cdot 10^5\}$. По (10) строились статистические оценки вероятностей одношаговых переходов, затем вычислялась среднеквадратическая ошибка оценивания всех 1024 элементов матрицы Q :

$$\Delta_n = \sum_{i_1, \dots, i_6 \in \{0,1\}} \sum_{I \in \{0,1\}^4} (q_{(i_1, \dots, i_6), I} - \widehat{q}_{(i_1, \dots, i_6), I})^2.$$

График зависимости Δ_n от длины наблюдаемой последовательности n представлен на рисунке, иллюстрирующем состоятельность статистических оценок (10).

Заключение. В сообщении получены следующие основные результаты. Разработана новая малопараметрическая модель дискретных временных рядов – векторная цепь Маркова порядка s с частичными связями, для которой условное распределение вероятностей определяется лишь некоторыми компонентами предыдущих векторов-состояний. Доказан критерий эргодичности данной модели. Определены

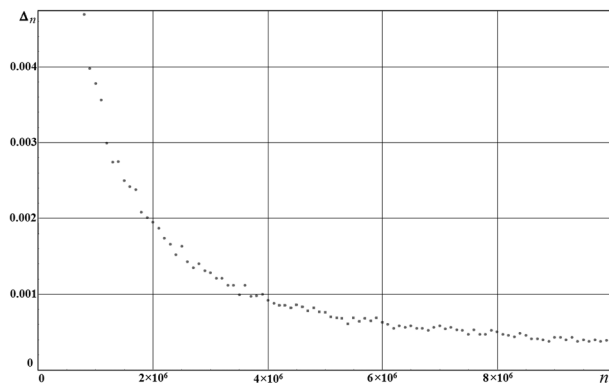


Иллюстрация состоятельности оценок (10)
Illustration of the consistency of estimators (10)

условия, при которых стационарное распределение векторной цепи Маркова с частичными связями является равномерным. Построены состоятельные статистические оценки матрицы вероятностей переходов, шаблона связей, порядка цепи Маркова и числа связей.

Список использованных источников

1. Кемени, Дж. Г. Конечные цепи Маркова / Дж. Г. Кемени, Дж. Л. Снелл. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
2. Уотермен, М. С. Математические методы для анализа последовательностей ДНК / М. С. Уотермен. – М.: Мир, 1999. – 350 с.
3. Bonacich, P. Asymptotics of a matrix valued Markov chain arising in sociology / P. Bonacich, T. M. Liggett // *Stochastic Processes and their Applications*. – 2003. – Vol. 104, Issue 1. – P. 155–171. doi:10.1016/S0304-4149(02)00231-4.
4. Криптология / Ю. С. Харин [и др.]. – Минск: БГУ, 2013. – 512 с.
5. Зубков, А. М. Датчики псевдослучайных чисел и их применения / А. М. Зубков // Московский университет и развитие криптографии в России: материалы конф. в МГУ. – М.: МЦНМО, 2003. – С. 200–206.
6. Дуб, Дж. Л. Вероятностные процессы / Дж. Л. Дуб. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1956. – 605 с.
7. Kharin, Yu. Parsimonious models for high-order Markov chains and their statistical analysis / Yu. Kharin // VIII World Congress on Probability and Statistics. – Istanbul: Publ. House of Koc. Univ., 2012. – P. 168–169.
8. Харин, Ю. С. Цепи Маркова с r -частичными связями и их статистическое оценивание / Ю. С. Харин // Докл. НАН Беларуси. – 2004. – Т. 48, № 1. – С. 40–44.
9. Ширяев, А. Н. Вероятность / А. Н. Ширяев. – Изд. 2-е – М.: Наука, 1989. – 640 с.
10. Харин, Ю. С. Алгоритмы статистического анализа цепей Маркова с условной глубиной памяти / Ю. С. Харин, М. В. Мальцев // Информатика. – 2011. – № 1. – С. 34–43.
11. Боровков, А. А. Теория вероятностей / А. А. Боровков. – М.: Наука, 1986. – 432 с.
12. Basawa, I. V. Statistical inference for stochastic processes / I. V. Basawa, B. L. S. Prakasa Rao. – London: Academic Press, 1980. – 438 p.
13. Крамер, Г. Математические методы статистики / Г. Крамер. – М.: Мир, 1975. – 648 с.
14. Cawley, G. C. On over-fitting in model selection and subsequent selection bias in performance evaluation / G. C. Cawley, N. L. C. Talbot // *The Journal of Machine Learning Research*. – 2010. – Vol. 11. – P. 2079–2107.
15. Csiszar, I. The consistency of the BIC Markov order estimator / I. Csiszar, P. C. Shields // *The Annals of Statistics*. – 2000. – Vol. 28, N 6. – P. 1601–1619. doi:10.1214/aos/1015957472.

References

1. Kemeni J. G., Snell J. L. *Finite Markov chains*. Moscow, Nauka, 1970. 272 p. (in Russian)
2. Waterman M. S. *Mathematical methods for analysis of DNA sequences*. Moscow, Mir, 1999. 350 p. (in Russian)
3. Bonacich P., Liggett T. M. Asymptotics of a matrix valued Markov chain arising in sociology. *Stochastic Processes and their Applications*, 2003, vol. 104, is. 1, pp. 155–171. doi:10.1016/S0304-4149(02)00231-4.
4. Kharin Yu. S., Agievich S. V., Vasiliev D. V., Matveev G. V. *Cryptology*. Minsk, Belarusian State University Publ., 2013. 512 p. (in Russian)
5. Zubkov A. M. Random data generators and their application. *Moskovskii universitet i razvitie kriptografii v Rossii: materialy konferentsii v Moskovskom gosudarstvennom universitete* [Moscow State University and the cryptography development in Russia: Proceedings of the Conference at the Moscow State University]. Moscow, Moscow Center for Continuous Mathematical Education Publ., 2003, pp. 200–206. (in Russian)
6. Dub J. L. *Probability processes*. Moscow, Foreign Literature Publishing House, 1956. 605 p. (in Russian)
7. Kharin Yu. Parsimonious models for high-order Markov chains and their statistical analysis. *VIII World Congress on Probability and Statistics*. Istanbul, Publ. House of Koc. Univ., 2012, pp. 168–169.
8. Kharin Yu. S. Markov chains with the r -partial connections and their statistical estimation. *Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2004, vol. 48, no. 1, pp. 40–44. (in Russian)
9. Shiryaev A. N. *Probability*. 2nd ed. Moscow, Nauka, 1989. 640 p. (in Russian)
10. Kharin Yu. S., Maltsev M. V. Algorithms of statistical analysis of the Markov chains with conditional memory depth. *Informatika* [Informatics], 2011, no. 1, pp. 34–43. (in Russian)
11. Borovkov A. A. *The theory of probabilities*. Moscow, Nauka, 1986. 432 p. (in Russian)
12. Basawa I. V., Prakasa Rao B. L. S. *Statistical inference for stochastic processes*. London, Academic Press, 1980. 438 p.
13. Kramer G. *Mathematical methods of statistics*. Moscow, Mir, 1975. 648 p. (in Russian)
14. Cawley G. C., Talbot N. L. C. On over-fitting in model selection and subsequent selection bias in performance evaluation. *Journal of Machine Learning Research*, 2010, vol. 11, pp. 2079–2107.
15. Csiszar I., Shields P. C. The consistency of the BIC Markov order estimator. *The Annals of Statistics*, 2000, vol. 28, no. 6, pp. 1601–1619. doi:10.1214/aos/1015957472.

Информация об авторах

Харин Юрий Семенович – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, директор, НИИ прикладных проблем математики и информатики Белорусского государственного университета (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kharin@bsu.by.

Мальцев Михаил Владимирович – ст. науч. сотрудник, заведующий лабораторией, НИИ прикладных проблем математики и информатики Белорусского государственного университета (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: maltsev@bsu.by.

Сологуб Надежда Сергеевна – лаборант, НИИ прикладных проблем математики и информатики Белорусского государственного университета (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nssologub@gmail.com.

Для цитирования

Харин, Ю. С. Векторная цепь Маркова с частичными связями и статистические выводы о ее параметрах / Ю. С. Харин, М. В. Мальцев, Н. С. Сологуб // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 14–21.

Information about the authors

Kharin Yuriy Semenovich – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Director, Research Institute for Applied Problems of Mathematics and Informatics of the Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kharin@bsu.by.

Maltsev Michael Vladimirovich – Senior researcher, Head of the Research Laboratory, Research Institute for Applied Problems of Mathematics and Informatics of the Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maltsev@bsu.by.

Sologub Nadezhda Sergeevna – Assistant, Research Institute for Applied Problems of Mathematics and Informatics of the Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nssologub@gmail.com.

For citation

Kharin Yu. S., Maltsev M. V., Sologub N. S. Vector Markov chain with partial connections and statistical inferences on its parameters. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 14–21. (in Russian)

Академик В. И. Корзюк¹, И. И. Столярчук²¹*Институт математики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*
²*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь***КЛАССИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ СМЕШАННОЙ ЗАДАЧИ
ДЛЯ ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ С ИНТЕГРАЛЬНЫМ УСЛОВИЕМ**

В одномерном случае для волнового уравнения рассматривается смешанная задача с интегральным условием. Показывается при определённых условиях гладкости и условиях согласования заданных функций существование и единственность классического решения. Для численного решения поставленной задачи необходимо решать непростые интегральные уравнения Вольтерры второго рода.

Ключевые слова: волновое уравнение, метод характеристик, интегральное условие, классическое решение, смешанная задача.

Academician V. I. Korzyuk¹, I. I. Stolyarchuk²¹*Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*
²*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus***CLASSICAL SOLUTION OF THE MIXED PROBLEM FOR THE WAVE EQUATION
WITH THE INTEGRAL CONDITION**

The mixed problem with the integral condition for the wave equation is considered in the one-dimension case. Existence and uniqueness of the classical solution is proved under certain smoothness and consistency conditions. For numerical solution of a given problem the simple second-type Voltaire integral equations should be solved.

Keywords: wave equation, characteristics method, integral condition, classical solution, mixed problem.

В данном сообщении рассматривается смешанная задача для волнового уравнения с интегральным условием. В работах [1; 2] рассматриваются гиперболические уравнения второго порядка с нелокальными условиями. Однако в них исследуется обобщенное решение поставленной задачи, а не классическое.

В данной работе изучается именно классическое решение смешанной задачи для одномерного волнового уравнения с нелокальным условием. Следует отметить, что нелокальное условие здесь представляет собой интегральное уравнение второго рода с ядром, зависящим от двух переменных. В результате получены необходимые и достаточные условия для существования единственного классического решения. Решение поставленной задачи может быть построено с помощью метода последовательных приближений. Подход, предложенный в данном сообщении, позволяет получить численное решение поставленной задачи.

Постановка задачи. Рассмотрим волновое уравнение

$$\partial_{x_0}^2 u - a^2 \partial_{x_1}^2 u = f(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in Q, \quad Q = [0, +\infty) \times [0, l] \quad (1)$$

с условием Коши

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

интегральным условием

$$u(x_0, 0) + \int_0^l K(x_0, s) u(x_0, s) ds = \mu^{(0)}(x_0), \quad x_0 \in [0, +\infty) \quad (3)$$

и граничным условием

$$u(x_0, l) = \mu^{(l)}(x_0), \quad x_0 \in [0, +\infty), \quad (4)$$

где $K : \mathbb{R}^2 \supset Q \ni (x_0, s) \rightarrow K(x_0, s) \in \mathbb{R}$.

Требуется найти классическое решение задачи (1)–(4) из класса $C^2(\bar{Q})$.

Общее решение неоднородного уравнения. Применим подход, описанный в [3], а также будем использовать аналогичные обозначения. Область Q разделим на области $Q^{(k)}$, $k=1, 2, \dots$ прямыми $x_0 = \frac{(k-1)l}{a}$, $k=1, 2, \dots$, так, как показано на рисунке. В свою очередь, каждая из полученных областей $Q^{(k)}$ разбивается с помощью характеристических прямых $x_1 = -(k-1)l + ax_0$ и $x_1 = kl - ax_0$ на подобласти $Q_j^{(k)}$, $j=1, 4$, в каждой из которых ищется решение исходной задачи. Общее решение неоднородного уравнения (1) для каждой из областей $Q_j^{(k)}$, $j=1, 4$, можно записать как

$$u_j^{(k)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{x_0} \int_{x_1 - a(x_0 - \tau)}^{x_1 + a(x_0 - \tau)} f(\tau, \xi) d\xi d\tau + p_j^{(k)}(x_1 - ax_0) + g_j^{(k)}(x_1 + ax_0), \quad k=1, 2, \dots, \quad (5)$$

где \bar{f} – продолжение функции f на \mathbb{R} по второй независимой переменной.

Здесь функции $p_1^{(k)}, p_3^{(k)} \in C^2([-(k-1)l, -(k-2)l])$ и $p_2^{(k)}, p_4^{(k)} \in C^2([-kl, -(k-1)l])$, а функции $g_1^{(k)}, g_2^{(k)} \in C^2([(k-1)l, kl])$ и $g_3^{(k)}, g_4^{(k)} \in C^2([kl, (k+1)l])$, $f \in C^{0,1}(\bar{Q})$. Под классом $C^{0,1}$ понимается класс непрерывных функций от двух аргументов, которые имеют непрерывную частную производную первого порядка по второму аргументу.

Искать решение задачи (1)–(4) будем с помощью метода характеристик [4]. Для этого мы сначала рассмотрим задачу в области $Q^{(k)}$ с начальными условиями

$$\begin{aligned} u^{(k)}\left(\frac{(k-1)l}{a}, x_1\right) &= \varphi^{(k)}(x_1), \\ \partial_{x_0} u^{(k)}\left(\frac{(k-1)l}{a}, x_1\right) &= \psi^{(k)}(x_1), \quad x_1 \in [0, l], \end{aligned} \quad (6)$$

интегральным условием (3) и граничным условием (4). Здесь $u^{(k)}$ – решение задачи (1), (3), (4), (6) в области $Q^{(k)}$. Функции $\varphi^{(k)}, \psi^{(k)}$ выражаются из решения аналогичной задачи в области $Q^{(k-1)}$, где $\varphi^{(k)}(x_1) = u^{(k-1)}\left(\frac{(k-1)l}{a}, x_1\right)$, $\psi^{(k)}(x_1) = \partial_{x_0} u^{(k-1)}\left(\frac{(k-1)l}{a}, x_1\right)$, причем $\varphi^{(1)} \equiv \varphi$, $\psi^{(1)} \equiv \psi$.

Задача Коши. В области $Q_1^{(k)}$ задаются начальные условия (6). Тогда функции $p_1^{(k)}, g_1^{(k)}$ определяются формулами

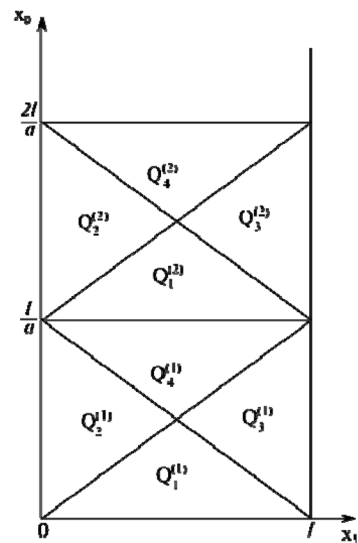
$$\begin{aligned} p_1^{(k)}(z) &= \frac{1}{2} \varphi^{(k)}(z + (k-1)l) - \frac{1}{2a} \int_0^{z+(k-1)l} \psi^{(k)}(\xi) d\xi - \frac{1}{2} C, \quad z \in [-(k-1)l, -(k-2)l], \\ g_1^{(k)}(z) &= \frac{1}{2} \varphi^{(k)}(z - (k-1)l) + \frac{1}{2a} \int_0^{z-(k-1)l} \psi^{(k)}(\xi) d\xi + \\ &\quad \frac{1}{2} C, \quad z \in [(k-1)l, kl]. \end{aligned} \quad (8)$$

Следовательно, решение в области $Q_1^{(k)}$ запишется в виде

$$\begin{aligned} u_1^{(k)}(\mathbf{x}) &= \frac{\varphi^{(k)}(x_1 - ax_0 + (k-1)l) + \varphi^{(k)}(x_1 + ax_0 - (k-1)l)}{2} + \\ &\quad \frac{1}{2a} \int_{x_1 - ax_0 + (k-1)l}^{x_1 + ax_0 - (k-1)l} \psi^{(k)}(\xi) d\xi + \frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{x_0} \int_{x_1 - a(x_0 - \tau)}^{x_1 + a(x_0 - \tau)} f(\tau, \xi) d\xi d\tau. \end{aligned} \quad (9)$$

Функция $p_1^{(k)}$, определенная по формуле (7) в области $Q_1^{(k)}$, определена и в области $Q_3^{(k)}$, где имеет такой же вид. Функция $g_1^{(k)}$, определенная по формуле (8) в области $Q_1^{(k)}$, задана и в области $Q_2^{(k)}$, где также представима в виде (8).

Граничное условие на правой границе. Как показано в [4], решение задачи (1), (4), (6) в области $Q_3^{(k)}$ имеет вид



Область Q
Domain Q

$$u_3^{(k)}(\mathbf{x}) = \mu^{(l)}\left(\frac{x_1 + ax_0 - l}{a}\right) - \frac{\varphi^{(k)}((k+1)l - x_1 - ax_0) - \varphi^{(k)}(x_1 - ax_0 + (k-1)l)}{2} +$$

$$\frac{1}{2a} \int_{x_1 - ax_0 + (k-1)l}^{l - x_1 - ax_0 + kl} \Psi^{(k)}(\xi) d\xi - \frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{\frac{x_1 + ax_0 - l}{a}} \int_{2l - x_1 - ax_0 + a\tau}^{x_1 + ax_0 - a\tau} \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau + \frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{x_0} \int_{x_1 - a(x_0 - \tau)}^{x_1 + a(x_0 - \tau)} \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau,$$
(10)

а функция $g_3^{(k)}$ задается формулой

$$g_3^{(k)}(z) = \mu^{(l)}\left(\frac{z-l}{a}\right) - \frac{1}{2}\varphi^{(k)}(l - z + kl) + \frac{1}{2a} \int_0^{l-z+kl} \Psi^{(k)}(\xi) d\xi -$$

$$\frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{\frac{z-l}{a}} \int_{2l-z+a\tau}^{z-a\tau} \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau + \frac{1}{2}C, z \in [kl, (k+1)l].$$
(11)

Интегральное условие. Условие (2) представляет собой уравнение с интегральным оператором второго рода. Подставив в него общее решение (5) в области $Q_2^{(k)}$, получим уравнение относительно неизвестной функции $p_2^{(k)}$

$$p_2^{(k)}(-ax_0) + \int_0^l K(x_0, s) p_2^{(k)}(s - ax_0) ds = \mu^{(0)}(x_0) - g^{(k)}(ax_0) - \int_0^l K(x_0, s) g^{(k)}(s + ax_0) ds -$$

$$\frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{x_0} \int_{a(x_0 - \tau)}^{a(x_0 - \tau)} \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau - \frac{1}{2a} \int_0^l \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{x_0} \int_{s - a(x_0 - \tau)}^{s + a(x_0 - \tau)} K(x_0, s) \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau ds.$$
(12)

Здесь

$$p^{(k)}(z) = \begin{cases} p_1^{(k)}(z), & z \in [-(k-1)l, -(k-2)l], \\ p_2^{(k)}(z), & z \in [-kl, -(k-1)l], \end{cases} \quad g^{(k)}(z) = \begin{cases} g_1^{(k)}(z), & z \in [(k-1)l, kl], \\ g_3^{(k)}(z), & z \in [kl, (k+1)l]. \end{cases}$$

В области $Q_2^{(k)}$ на отрезке $x_1 \in [0, l]$, $\forall x_0 \in \left[\frac{(k-1)l}{a}, \frac{kl}{a}\right]$ определены две функции: $p_1^{(k)}$, которая известна, и $p_2^{(k)}$, которую требуется отыскать. Граница между двумя этими функциями проходит по характеристике $x_1 = -(k-1)l + ax_0$. Используя этот факт, уравнение (12) можно переписать как

$$p_2^{(k)}(-ax_0) + \int_0^{-(k-1)l+ax_0} K(x_0, s) p_2^{(k)}(s - ax_0) ds = \mu^{(0)}(x_0) - g^{(k)}(ax_0) -$$

$$\int_0^l K(x_0, s) g^{(k)}(s + ax_0) ds - \int_{-(k-1)l+ax_0}^l K(x_0, s) p_1^{(k)}(s - ax_0) ds -$$

$$\frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{x_0} \int_{a(x_0 - \tau)}^{a(x_0 - \tau)} \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau - \frac{1}{2a} \int_0^l \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{x_0} \int_{s - a(x_0 - \tau)}^{s + a(x_0 - \tau)} K(x_0, s) \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau ds.$$

Введя замену $x_0 = -\frac{z}{a}$, получим уравнение

$$p_2^{(k)}(z) + \int_0^{-(k-1)l-z} K\left(-\frac{z}{a}, s\right) p_2^{(k)}(s + z) ds = M(z),$$

где

$$M(z) = \mu^{(0)}\left(-\frac{z}{a}\right) - g^{(k)}(-z) - \int_0^l K\left(-\frac{z}{a}, s\right) g^{(k)}(s - z) ds - \int_{-(k-1)l-z}^l K\left(-\frac{z}{a}, s\right) p_1^{(k)}(s + z) ds -$$

$$\frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{\frac{z}{a}} \int_{a\tau+z}^{-a\tau-z} \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau - \frac{1}{2a} \int_0^l \int_{\frac{(k-1)l}{a}}^{\frac{z}{a}} \int_{s+a\tau+z}^{s-a\tau-z} K\left(-\frac{z}{a}, s\right) \bar{f}(\tau, \xi) d\xi d\tau.$$

После замены переменной интегрирования $s = \tau - z$ получим интегральное уравнение Вольтерры второго рода для нахождения неизвестной функции $p_2^{(k)}$:

$$p_2^{(k)}(z) + \int_z^{-(k-1)l} K\left(-\frac{z}{a}, \tau - z\right) p_2^{(k)}(\tau) d\tau = M(z). \quad (13)$$

Решение данного уравнения существует в классе $C^2([-kl, -(k-1)l])$ и является единственным тогда, когда выполнены следующие условия гладкости функций: $M \in C^2([-kl, -(k-1)l])$, $K \in C^2\left(\left[\frac{(k-1)l}{a}, \frac{kl}{a}\right] \times [0, l]\right)$. Легко показать, что $p_2^{(k)}(z) = \tilde{p}_2^{(k)}(z) - \frac{C}{2}$, где $\tilde{p}_2^{(k)}(z)$ – функция из $C^2([-kl, -(k-1)l])$, которая не содержит произвольных констант C . При подстановке $p_j^{(k)}$, $g_i^{(k)}$, $j = 1, 2$, $i = 1, 3$, в общее решение (5) произвольная постоянная C уничтожается. Таким образом решение в области $Q_2^{(k)}$ не имеет произвольной константы и может быть найдено по формуле

$$u_2^{(k)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2a} \int_a^{x_0} \int_{x_1 - a(x_0 - \tau)}^{x_1 + a(x_0 - \tau)} f(\tau, \xi) d\xi d\tau + p_2^{(k)}(x_1 - ax_0) + g_1^{(k)}(x_1 + ax_0). \quad (14)$$

В области $Q_4^{(k)}$ решение находится по формуле

$$u_4^{(k)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2a} \int_a^{x_0} \int_{x_1 - a(x_0 - \tau)}^{x_1 + a(x_0 - \tau)} f(\tau, \xi) d\xi d\tau + p_2^{(k)}(x_1 - ax_0) + g_3^{(k)}(x_1 + ax_0). \quad (15)$$

Условия согласования. Для того чтобы решение задачи (1), (3), (4), (6) было из класса $C^2(\overline{Q^{(k)}})$, необходимо и достаточно, чтобы функции $p_1^{(k)}$, $p_2^{(k)}$ были согласованы в точке $z = -(k-1)l$ вместе со своими производными до второго порядка включительно, а функции $g_1^{(k)}$, $g_3^{(k)}$ – в точке $z = kl$ вместе со своими производными до второго порядка включительно. Обозначим $\frac{d^i}{dz^i} p_2^{(k)}(-(k-1)l) - \frac{d^i}{dz^i} p_1^{(k)}(-(k-1)l) = \delta_i^{(k)}$, $i = \overline{0, 2}$, и $\frac{d^i}{dz^i} g_3^{(k)}(kl) - \frac{d^i}{dz^i} g_1^{(k)}(kl) = \sigma_i^{(k)}$, $i = \overline{0, 2}$. Условия согласования функций $g_1^{(k)}$, $g_3^{(k)}$ и их производных рассмотрены в [4] и имеют вид

$$\begin{aligned} \mu^{(l)}\left(\frac{(k-1)l}{a}\right) - \varphi^{(k)}(l) &= \sigma_0^{(k)}, \\ \frac{1}{a}\left(\mu'^{(l)}\left(\frac{(k-1)l}{a}\right) - \psi^{(k)}(l)\right) &= \sigma_1^{(k)}, \\ \frac{1}{a^2}\mu''^{(l)}\left(\frac{(k-1)l}{a}\right) - \varphi''^{(k)}(l) - \frac{1}{a^2}f\left(\frac{(k-1)l}{a}, l\right) &= \sigma_2^{(k)}. \end{aligned} \quad (16)$$

Далее находим условия согласования для функций $p_1^{(k)}$, $p_2^{(k)}$ и их производных. Из уравнения (13) выражаем функцию $p_2^{(k)}$ как

$$p_2^{(k)}(z) = - \int_z^{-(k-1)l} K\left(-\frac{z}{a}, \tau - z\right) p_2^{(k)}(\tau) d\tau + M(z). \quad (17)$$

Приравнявая (17) и (7) в точке $z = -(k-1)l$, получаем условие согласования функций $p_1^{(k)}$, $p_2^{(k)}$:

$$\mu^{(0)}\left(\frac{(k-1)l}{a}\right) - \varphi^{(k)}(0) - \int_0^l K\left(\frac{(k-1)l}{a}, s\right) \varphi^{(k)}(s) ds = \delta_0^{(k)}. \quad (18)$$

Условие согласования функций $p_1^{(k)}$, $p_2^{(k)}$ имеет вид

$$\begin{aligned} -\frac{1}{a}\mu'^{(0)}\left(\frac{(k-1)l}{a}\right) + K\left(\frac{(k-1)l}{a}, 0\right)\delta_k^{(0)} + \frac{1}{a}\psi^{(k)}(0) - \\ \int_0^l \frac{\partial}{\partial x_0} K\left(\frac{(k-1)l}{a}, s\right) \varphi^{(k)}(s) ds - \frac{1}{a_0} \int_0^l K\left(\frac{(k-1)l}{a}, s\right) \psi^{(k)}(s) ds = \delta_1^{(k)}. \end{aligned} \quad (19)$$

Условие согласования на функции $p_1^{(k)}$ и $p_2^{(k)}$ в точке $z = -(k-1)l$ представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} & K\left(\frac{(k-1)l}{a}, 0\right)\delta_1^{(k)} - \frac{2}{a}\frac{\partial}{\partial x_0}K\left(\frac{(k-1)l}{a}, 0\right)\delta_k^{(0)} + \frac{1}{a^2}\mu''^{(0)}\left(\frac{(k-1)l}{a}\right) - \\ & \frac{1}{a^2}\int_0^l \frac{\partial^2}{\partial x_0^2}K\left(\frac{(k-1)l}{a}, s\right)\varphi^{(k)}(s)ds - \varphi''^{(k)}(0) - \frac{1}{a^2}\int_0^l K\left(\frac{(k-1)l}{a}, s\right)f\left(\frac{(k-1)l}{a}, s\right)ds - \\ & \frac{2}{a^2}\int_0^l \frac{\partial}{\partial x_0}K\left(\frac{(k-1)l}{a}, s\right)\psi^{(k)}(s)ds - \int_0^l K\left(\frac{(k-1)l}{a}, s\right)\varphi''^{(k)}(s)ds - \frac{1}{a^2}f\left(\frac{(k-1)l}{a}, 0\right) = \delta_2^{(k)}. \end{aligned} \quad (20)$$

Л е м м а 1. Пусть заданные функции $\varphi^{(k)}(x_1) \in C^2([0, l])$, $\psi^{(k)}(x_1) \in C^1([0, l])$, $\mu^{(0)}, \mu^{(l)} \in C^2\left(\left[\frac{(k-1)l}{a}, \frac{kl}{a}\right]\right)$, $K \in C^2\left(\left[\frac{(k-1)l}{a}, \frac{kl}{a}\right] \times [0, l]\right)$, $f \in C^{0,1}\left(\left[\frac{(k-1)l}{a}, \frac{kl}{a}\right] \times [0, l]\right)$. Единственное решение задачи (1), (3), (4), (6) $u^{(k)}(\mathbf{x}) \in C^2(\overline{Q^{(k)}})$ существует тогда и только тогда, когда выполняются однородные условия согласования (16), (18)–(20), т. е. при $\sigma_i^{(k)} \equiv 0$, $\delta_i^{(k)} \equiv 0$, $i = 0, 2$, и $u^{(k)}(\mathbf{x}) = u_j^{(k)}(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in \overline{Q_j^{(k)}}$.

Классическое решение в области \overline{Q} . Далее рассматривается вопрос существования единственного классического решения задачи (1)–(4) во всей области $\overline{Q} = \bigcup_{k=1}^{\infty} \overline{Q^{(k)}}$.

Л е м м а 2. Пусть для задачи (1)–(4) $u^{(k)}$ – решение в области $Q^{(k)}$, $u^{(k-1)}$ – решение в области $Q^{(k-1)}$ и в каждой из этих областей выполняются условия леммы 1. Тогда при определении функций

$$\begin{aligned} \varphi^{(k)}(x_1) &= u_4^{(k-1)}\left(\frac{(k-1)l}{a}, x_1\right) = g_3^{(k-1)}(x_1) + p_2^{(k-1)}(x_1) + \frac{1}{2a} \int_{\frac{(k-2)l}{a}}^{\frac{(k-1)l}{a}} \int_{x_1-a\tau-(k-1)l}^{x_1-a\tau+(k-1)l} f(\tau, \xi) d\xi d\tau, \\ \psi^{(k)}(x_1) &= \partial_{x_0} u_4^{(k-1)}\left(\frac{(k-1)l}{a}, x_1\right) = -a \frac{d}{dx_1} g_3^{(k-1)}(x_1) + a \frac{d}{dx_1} p_2^{(k-1)}(x_1) + \\ & \frac{1}{2} \int_{\frac{(k-2)l}{a}}^{\frac{(k-1)l}{a}} \overline{f}(\tau, x_1 - a\tau - (k-1)l) + \overline{f}(\tau, x_1 - a\tau + (k-1)l) d\tau, \end{aligned}$$

где $u_4^{(k-1)}$ определена как (15), $g_3^{(k-1)}$ – в виде (11), $p_2^{(k-1)}$ – по формуле (17), функция

$$u^{(k,k-1)}(x) = \begin{cases} u^{(k)}(x), & x \in Q^{(k)}, \\ u^{(k-1)}(x), & x \in Q^{(k-1)}, \end{cases}$$

будет дважды непрерывно дифференцируема на множестве $\overline{Q^{(k-1)}} \cup \overline{Q^{(k)}}$.

С л е д с т в и е. Условия согласования для функций $p_1^{(k)}$, $p_2^{(k)}$, а также для $g_1^{(k)}$, $g_3^{(k)}$ и их производных до второго порядка включительно выполняются тогда и только тогда, когда выполняются условия согласования для функций $p_1^{(k-1)}$ и $p_2^{(k-1)}$, $g_1^{(k-1)}$ и $g_3^{(k-1)}$ и их производных до второго порядка включительно соответственно.

Т е о р е м а. Пусть $\mu^{(0)}, \mu^{(l)} \in C^2([0, +\infty))$, $\varphi \in C^2([0, l])$, $\psi \in C^1([0, l])$, $K \in C^2(\overline{Q})$, $f \in C^{0,1}(\overline{Q})$. Для задачи (1)–(4) существует единственное классическое решение из класса $C^2(\overline{Q})$ тогда и только тогда, когда для функций $\mu^{(0)}$, $\mu^{(l)}$, φ , ψ выполняются однородные условия согласования (16), (18)–(20) при $k = 1$, а именно

$$\begin{aligned} \mu^{(l)}(0) - \varphi(l) = 0, \quad \mu^{(l)}(0) - \psi(l) = 0, \quad \frac{1}{a^2}\mu''^{(l)}(0) - \varphi''(l) - \frac{1}{a^2}f(0, l) = 0, \\ \mu^{(0)}(0) - \varphi(0) - \int_0^l K(0, s)\varphi(s)ds = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{a}\mu^{(0)}(0) + \frac{1}{a}\psi(0) - \int_0^l \frac{\partial}{\partial x_0} K(0, s)\varphi(s)ds - \frac{1}{a_0} \int_0^l K(0, s)\psi(s)ds = 0, \\
& \frac{1}{a^2}\mu^{(0)}(0) - \frac{1}{a^2} \int_0^l \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} K(0, s)\varphi(s)ds - \varphi''(0) - \frac{2}{a^2} \int_0^l \frac{\partial}{\partial x_0} K(0, s)\psi(s)ds - \\
& - \int_0^l K(0, s)\varphi''(s)ds - \frac{1}{a^2} f(0, 0) - \frac{1}{a^2} \int_0^l K(0, s)f(0, s)ds = 0.
\end{aligned}$$

Это решение может быть найдено как $u(\mathbf{x}) = u_j^{(k)}(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in \overline{Q_j^{(k)}}$, $j = \overline{1, 4}$, $k = 1, 2, \dots$, где $u_j^{(k)}$ определены по формулам (9), (10), (14), (15).

Список использованных источников

1. Дмитриев, В. Б. Нелокальная задача с интегральными условиями для волнового уравнения / В. Б. Дмитриев // Вестн. СамГУ – Естественная серия. – 2006. – № 2(42). – С. 15–26.
2. Пулькина, Л. С. Нелокальная задача с интегральными условиями для гиперболического уравнения в характеристическом прямоугольнике / Л. С. Пулькина, О. М. Кечина // Вестн. СамГУ – Естественная серия. – 2005. – № 2(36). – С. 1–9.
3. Корзюк, В. И. Классическое решение первой смешанной задачи для уравнения Клейна–Гордона–Фока в криволинейной полуполосе / В. И. Корзюк, И. И. Столярчук // Докл. НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 3. – С. 9–15.
4. Корзюк, В. И. Уравнения математической физики / В. И. Корзюк. – Минск: БГУ, 2011. – 459 с.

References

1. Dmitriev V. B. Non-local problem with the integral conditions for the wave equation. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennonauchnaia seriia* [Vestnik of Samara State University. Natural Science Series], 2006, no. 2(42), pp. 15–26. (in Russian)
2. Pul'kina L. S., Kechina O. M. Non-local problem with the integral conditions for the hyperbolic equation on the characteristic rectangle. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennonauchnaia seriia* [Vestnik of Samara State University. Natural Science Series], 2005, no. 2(36), pp. 1–9. (in Russian)
3. Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I. Classical solution of the first mixed problem for the Klein–Gordon–Fock equation in the curvilinear half-band. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2014, vol. 58, no. 3, pp. 9–15. (in Russian)
4. Korzyuk V. I. *Equations of mathematical physics*. Minsk, Belarusian State University Publ., 2011. 459 p. (in Russian)

Информация об авторах

Корзюк Виктор Иванович – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: korzyuk@bsu.by.

Столярчук Иван Игоревич – магистр физико-математических наук, аспирант кафедры математической кибернетики механико-математического факультета, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivan.telkantar@gmail.com.

Information about the authors

Korzyuk Viktor Ivanovich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: korzyuk@bsu.by.

Stolyarchuk Ivan Igorevich – Master of Physics and Mathematics, Postgraduate student of the Mathematical Cybernetics Department of the Mechanics and Mathematics Faculty, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivan.telkantar@gmail.com.

Для цитирования

Корзюк, В. И. Классическое решение смешанной задачи для волнового уравнения с интегральным условием / В. И. Корзюк, И. И. Столярчук // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 22–27.

For citation

Korzyuk V. I., Stolyarchuk I. I. Classical solution to the mixed problem for the wave equation with the integral condition. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 22–27. (in Russian)

Н. П. Можей*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь***НОРМАЛЬНЫЕ СВЯЗНОСТИ НА РЕДУКТИВНЫХ ОДНОРОДНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ
С НЕРАЗРЕШИМОЙ ГРУППОЙ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ***(Представлено академиком В. И. Корзюком)*

В работе представлена локальная классификация трехмерных редуктивных однородных пространств, допускающих нормальную связность. Рассматривается случай неразрешимой группы Ли преобразований с неразрешимым стабилизатором. Описаны все инвариантные аффинные связности вместе с их тензорами кривизны и кручения, выписаны канонические связности, а также естественные связности без кручения. Исследованы алгебры голономии однородных пространств и найдено, когда инвариантная связность нормальна.

Ключевые слова: нормальная связность, редуктивное пространство, группа преобразований, алгебра голономии.

N. P. Mozhey*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus***NORMAL CONNECTIONS ON REDUCTIVE HOMOGENEOUS SPACES
WITH AN UNSOLVABLE TRANSFORMATION GROUP***(Communicated by Academician V. I. Korzyuk)*

In this article we present the local classification of three-dimensional reductive homogeneous spaces allowing a normal connection. We consider the case, when the Lie group of transformations is unsolvable and the stabilizer is solvable too. We describe all invariant affine connections together with their curvature and torsion tensors, canonical connections and natural torsion-free connections. We study the holonomy algebras of homogeneous spaces, and find when the invariant connection is normal.

Keywords: normal connection, reductive space, transformation group, holonomy algebra.

Редуктивные пространства, обобщающие римановы глобально симметрические пространства, исследуются в дифференциальной геометрии и ее приложениях. Инвариантные связности на редуктивных однородных пространствах независимо изучались П. К. Рашевским, М. Куритой, Э. Б. Винбергом, а также Ш. Кобаяси, К. Номидзу [1] и др. Понятие нормальной связности ввел Э. Картан для риманова многообразия [2]. Многообразия с нулевым кручением (т. е. плоской нормальной связностью) исследовали Д. И. Перепелкин, Ф. Фабрициус-Бьерре, итоги этих исследований подведены в монографии Б. Чена [3]. Среди трехмерных редуктивных однородных пространств широкий класс образуют пространства с неразрешимой группой преобразований, которые и рассматриваются в работе.

Пусть M – дифференцируемое многообразие, на котором транзитивно действует группа \bar{G} , (M, \bar{G}) – однородное пространство, $G = \bar{G}_x$ – стабилизатор произвольной точки $x \in M$. Проблема классификации однородных пространств (M, \bar{G}) равносильна классификации (с точностью до эквивалентности) пар групп Ли (\bar{G}, G) , где $G \subset \bar{G}$, так как многообразие M может быть отождествлено с многообразием левых смежных классов \bar{G}/G (см., напр., [4]). Изучая однородные пространства, важно рассматривать не саму группу \bar{G} , а ее образ в $\text{Diff}(M)$, т. е. достаточно рассматривать только эффективные действия группы \bar{G} на многообразии M . Пусть $\bar{\mathfrak{g}}$ – алгебра Ли группы Ли \bar{G} , а \mathfrak{g} – подалгебра, соответствующая подгруппе G . Пара $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$ алгебр Ли называется *эффективной*, если подалгебра \mathfrak{g} не содержит отличных от нуля идеалов $\bar{\mathfrak{g}}$. *Изотропное действие* группы G на касательном пространстве $T_x M$ – это фактор-действие присоединенного дей-

ствия G на \bar{g} : $s(x+g) = (Ads)(x) + g$ для всех $s \in G, x \in \bar{g}$. При этом алгебра \mathfrak{g} действует на $T_x M = \bar{g} / \mathfrak{g}$:

$$x(y+g) = [x, y] + g \text{ для всех } x \in \mathfrak{g}, y \in \bar{g}.$$

Пара (\bar{g}, \mathfrak{g}) называется *изотропно-точной*, если точно изотропное представление \mathfrak{g} . Это означает, что естественное действие стабилизатора $\bar{G}_x, x \in M$, на $T_x M$ имеет нулевое ядро. Необходимое условие существования аффинной связности состоит в том, что представление изотропии для G должно быть точным, если \bar{G} эффективна на \bar{G}/G [1]. Там, где это не будет вызывать разночтения, будем отождествлять подпространство, дополнительное к \mathfrak{g} в \bar{g} , и факторпространство $\mathfrak{m} = \bar{g} / \mathfrak{g}$.

Пусть $M = \bar{G}/G$ – однородное пространство, на котором связная группа Ли \bar{G} действует транзитивно и эффективно. Однородное пространство \bar{G}/G *редуктивно*, если алгебра Ли $\bar{\mathfrak{g}}$ для \bar{G} может быть разложена в прямую сумму векторных пространств – алгебры Ли \mathfrak{g} для G и $\text{ad}(G)$ -инвариантного подпространства \mathfrak{m} , т. е. если $\bar{\mathfrak{g}} = \mathfrak{g} + \mathfrak{m}, \mathfrak{g} \cap \mathfrak{m} = 0; \text{ad}(G)\mathfrak{m} \subset \mathfrak{m}$. Второе условие влечет $[\mathfrak{g}, \mathfrak{m}] \subset \mathfrak{m}$ и наоборот, если G связна.

Аффинной связностью на паре (\bar{g}, \mathfrak{g}) называется такое отображение $\Lambda: \bar{g} \rightarrow \mathfrak{gl}(\mathfrak{m})$, что его ограничение на \mathfrak{g} есть изотропное представление подалгебры, а все отображение является \mathfrak{g} -инвариантным. Хорошо известно (см., напр., [5]), что инвариантные аффинные связности на однородном пространстве (M, \bar{G}) находятся во взаимно однозначном соответствии с аффинными связностями на паре (\bar{g}, \mathfrak{g}) . Если \bar{G}/G редуктивно, то оно всегда допускает инвариантную связность и линейное представление изотропии для G всегда точное.

Инвариантная связность, определяемая равенством $\Lambda|_{\mathfrak{m}} = 0$, называется *канонической связностью* (относительно разложения $\bar{g} = \mathfrak{g} + \mathfrak{m}$), ее также называют *канонической связностью второго рода*. Для канонической связности каждая геодезическая, исходящая из o , имеет вид $f_t(o)$, где $f_t = \exp(tx), x \in \mathfrak{m}$. Каждое редуктивное однородное пространство допускает единственную инвариантную аффинную связность без кручения, имеющую те же геодезические, что и каноническая связность: $\Lambda_{\mathfrak{m}}(x)y = 1/2[x, y]_{\mathfrak{m}}, x, y \in \mathfrak{m}$. Такая связность называется *естественной связностью без кручения* (относительно разложения $\bar{g} = \mathfrak{g} + \mathfrak{m}$), ее также называют *канонической связностью первого рода*. Поскольку тензоры кривизны и кручения инвариантны относительно действия группы Ли G , то они однозначно определяются тензорами на касательном пространстве к многообразию, причем эти тензоры инвариантны относительно изотропного действия. Тензор кручения $T \in \text{Inv } T_2^1(\mathfrak{m})$ и тензор кривизны $R \in \text{Inv } T_3^1(\mathfrak{m})$ имеют вид

$$T(x_{\mathfrak{m}}, y_{\mathfrak{m}}) = \Lambda(x)y_{\mathfrak{m}} - \Lambda(y)x_{\mathfrak{m}} - [x, y]_{\mathfrak{m}}, \quad R(x_{\mathfrak{m}}, y_{\mathfrak{m}}) = [\Lambda(x), \Lambda(y)] - \Lambda([x, y]) \text{ для всех } x, y \in \bar{g}.$$

Переформулируем теорему Вана об алгебре группы голономии инвариантной связности: алгебра Ли группы голономии инвариантной связности $\Lambda: \bar{g} \rightarrow \mathfrak{gl}(\mathfrak{m})$ на паре (\bar{g}, \mathfrak{g}) – это подалгебра алгебры Ли $\mathfrak{gl}(\mathfrak{m})$ вида $V + [\Lambda(\bar{g}), V] + [\Lambda(\bar{g}), [\Lambda(\bar{g}), V]] + \dots$, где V – подпространство, порожденное множеством $\{[\Lambda(x), \Lambda(y)] - \Lambda([x, y]) | x, y \in \bar{g}\}$. Положим \mathfrak{a} равной подалгебре в $\mathfrak{gl}(\mathfrak{m})$, порожденной $\{\Lambda(x) | x \in \bar{g}\}$. Первоначально \mathfrak{a} была введена в римановом случае Б. Костантом и использовалась А. Лихнеровичем и Г. Ваном в более общей ситуации. Если \mathfrak{h}^* – алгебра Ли группы голономии, то $\mathfrak{h}^* \subset \mathfrak{a} \subset N(\mathfrak{h}^*)$, где $N(\mathfrak{h}^*)$ – нормализатор \mathfrak{h}^* в $\mathfrak{gl}(\mathfrak{m})$. Будем говорить, что связность *нормальна*, если $\mathfrak{h}^* = \mathfrak{a}$.

Будем описывать пару (\bar{g}, \mathfrak{g}) при помощи таблицы умножения алгебры Ли \bar{g} . Через $\{e_1, \dots, e_n\}$ обозначим базис \bar{g} ($n = \dim \bar{g}$). Будем полагать, что подалгебра Ли \mathfrak{g} порождается векторами e_1, \dots, e_{n-3} , а $\{u_1 = e_{n-2}, u_2 = e_{n-1}, u_3 = e_n\}$ – базис \mathfrak{m} . Для нумерации подалгебр используем запись $d.n$, а для нумерации пар – запись $d.n.m$, соответствующие приведенным в [6], здесь d – размерность подалгебры, n – номер подалгебры в $\mathfrak{gl}(\mathfrak{m})$, а m – номер пары (\bar{g}, \mathfrak{g}) . Будем описывать аффинную связность через образы базисных векторов $\Lambda(u_1), \Lambda(u_2), \Lambda(u_3)$, тензор кривизны R через $R(u_1, u_2), R(u_1, u_3), R(u_2, u_3)$, а тензор кручения T через $T(u_1, u_2), T(u_1, u_3), T(u_2, u_3)$.

Т е о р е м а. *Все трехмерные редуктивные однородные пространства, допускающие нормальную связность, такие, что \bar{g} и \mathfrak{g} неразрешимы, локально имеют следующий вид:*

3.3.1.	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	3.3.2.	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	
	e_1	$2e_2$	$-2e_3$	u_1	$-u_2$	0		e_1	0	$2e_2$	$-2e_3$	u_1	$-u_2$	0
	e_2	$-2e_2$	0	e_1	0	u_1		e_2	$-2e_2$	0	e_1	0	u_1	0
	e_3	$2e_3$	$-e_1$	0	u_2	0		e_3	$2e_3$	$-e_1$	0	u_2	0	0
	u_1	$-u_1$	0	$-u_2$	0	0		u_1	$-u_1$	0	$-u_2$	0	u_3	0
	u_2	u_2	$-u_1$	0	0	0		u_2	u_2	$-u_1$	0	$-u_3$	0	0
	u_3	0	0	0	0	0		u_3	0	0	0	0	0	0

3.3.3.	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	
	e_1	0	$2e_2$	$-2e_3$	u_1	$-u_2$	0
	e_2	$-2e_2$	0	e_1	0	u_1	0
	e_3	$2e_3$	$-e_1$	0	u_2	0	0
	u_1	$-u_1$	0	$-u_2$	0	0	u_1
	u_2	u_2	$-u_1$	0	0	0	u_2
	u_3	0	0	0	$-u_1$	$-u_2$	0

3.4.1	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	3.4.2	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	
	e_1	0	e_2	$-e_3$	u_1	0	$-u_3$	e_1	0	e_2	$-e_3$	u_1	0	$-u_3$
	e_2	$-e_2$	0	e_1	0	u_1	u_2	e_2	$-e_2$	0	e_1	0	u_1	u_2
	e_3	e_3	$-e_1$	0	u_2	u_3	0	e_3	e_3	$-e_1$	0	u_2	u_3	0
	u_1	$-u_1$	0	$-u_2$	0	0	0	u_1	$-u_1$	0	$-u_2$	0	e_2	$-e_1$
	u_2	0	$-u_1$	$-u_3$	0	0	0	u_2	0	$-u_1$	$-u_3$	$-e_2$	0	$-e_3$
	u_3	u_3	$-u_2$	0	0	0	0	u_3	u_3	$-u_2$	0	e_1	e_3	0

3.4.3	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	3.5.1	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	
	e_1	0	e_2	$-e_3$	u_1	0	$-u_3$	e_1	0	e_3	$-e_2$	$-u_3$	0	u_1
	e_2	$-e_2$	0	e_1	0	u_1	u_2	e_2	$-e_3$	0	e_1	$-u_2$	u_1	0
	e_3	e_3	$-e_1$	0	u_2	u_3	0	e_3	e_2	$-e_1$	0	0	$-u_3$	u_2
	u_1	$-u_1$	0	$-u_2$	0	$-e_2$	e_1	u_1	u_3	u_2	0	0	0	0
	u_2	0	$-u_1$	$-u_3$	e_2	0	e_3	u_2	0	$-u_1$	u_3	0	0	0
	u_3	u_3	$-u_2$	0	$-e_1$	$-e_3$	0	u_3	$-u_1$	0	$-u_2$	0	0	0

3.5.2	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	3.5.3	e_1	e_2	e_3	u_1	u_2	u_3	
	e_1	0	e_3	$-e_2$	$-u_3$	0	u_1	e_1	0	e_3	$-e_2$	$-u_3$	0	u_1
	e_2	$-e_3$	0	e_1	$-u_2$	u_1	0	e_2	$-e_3$	0	e_1	$-u_2$	u_1	0
	e_3	e_2	$-e_1$	0	0	$-u_3$	u_2	e_3	e_2	$-e_1$	0	0	$-u_3$	u_2
	u_1	u_3	u_2	0	0	e_2	e_1	u_1	u_3	u_2	0	0	$-e_2$	$-e_1$
	u_2	0	$-u_1$	u_3	$-e_2$	0	e_3	u_2	0	$-u_1$	u_3	e_2	0	$-e_3$
	u_3	$-u_1$	0	$-u_2$	$-e_1$	$-e_3$	0	u_3	$-u_1$	0	$-u_2$	e_1	e_3	0

До к а з а т е л ь с т в о. Пусть \mathfrak{g} – подалгебра алгебры Ли $\mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$ такая, что пара $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$ допускает нормальную связность, $\bar{\mathfrak{g}}$ и \mathfrak{g} неразрешимы. Тогда \mathfrak{g} сопряжена одной и только одной из следующих подалгебр [7]:

$$\begin{array}{ccc}
 \dim \mathfrak{g} = 3 & & \dim \mathfrak{g} = 5 \\
 \boxed{\begin{matrix} x & y \\ z & -x \end{matrix}} ; & \boxed{\begin{matrix} x & y \\ z & y \\ & z & -x \end{matrix}} ; & \boxed{\begin{matrix} & y & x \\ -y & & z \\ -x & -z & \end{matrix}} ; & \boxed{\begin{matrix} u & v \\ x & y \\ z & -x \end{matrix}} .
 \end{array}$$

Предполагается, что переменные обозначены латинскими буквами и принадлежат \mathbb{R} .

Для каждой такой подалгебры найдем изотропно-точные пары. Любая пара (\bar{g}, g) типа 3.3 эквивалентна одной и только одной из пар 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3. Действительно, пусть $E = \{e_1, e_2, e_3\}$ – базис в g , где

$$e_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad e_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad e_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Через h обозначим нильпотентную подалгебру алгебры Ли g , порожденную вектором e_1 . Заметим, что g – полупростая алгебра Ли. Имеем $\bar{g} = \bar{g}^{(-2)}(h) \oplus \bar{g}^{(-1)}(h) \oplus \bar{g}^{(0)}(h) \oplus \bar{g}^{(1)}(h) \oplus \bar{g}^{(2)}(h)$, где

$$\bar{g}^{(-2)}(h) = \mathbb{R}e_3, \quad \bar{g}^{(-1)}(h) = \mathbb{R}u_2, \quad \bar{g}^{(0)}(h) = \mathbb{R}e_1 \oplus \mathbb{R}u_3, \quad \bar{g}^{(1)}(h) = \mathbb{R}u_1, \quad \bar{g}^{(2)}(h) = \mathbb{R}e_2.$$

Поэтому, $[u_1, u_2] = \alpha_1 e_1 + \alpha_3 u_3, [u_1, u_3] = \beta_1 u_1, [u_2, u_3] = \gamma_2 u_2$. Используя тождество Якоби, видим, что $\alpha_1 = 0, \beta_1 = \gamma_2$, а $\alpha_3 \gamma_2 = 0$. Рассмотрим следующие случаи:

1. $\alpha_3 = \gamma_2 = 0$. Тогда пара (\bar{g}, g) эквивалентна тривиальной паре 3.3.1.
2. $\alpha_3 \neq 0, \gamma_2 = 0$. Тогда отображение $\pi: \bar{g}_2 \rightarrow \bar{g}$, где

$$\pi(e_i) = e_i, i = 1, 2, 3, \quad \pi(u_1) = u_1, \quad \pi(u_2) = u_2, \quad \pi(u_3) = \frac{1}{\alpha_3} u_3,$$

показывает эквивалентность пар (\bar{g}, g) и 3.3.2.

3. $\alpha_3 = 0, \gamma_2 \neq 0$. Отображение $\pi: \bar{g}_3 \rightarrow \bar{g}$, где

$$\pi(e_i) = e_i, i = 1, 2, 3, \quad \pi(u_1) = u_1, \quad \pi(u_2) = u_2, \quad \pi(u_3) = \gamma_2 u_3,$$

показывает, что пары (\bar{g}, g) и 3.3.3 эквивалентны.

Поскольку $\dim D\bar{g}_1 \neq \dim D\bar{g}_2$, мы видим, что пары 3.3.1 и 3.3.2 не эквивалентны. Поскольку $\dim D\bar{g}_3 \neq \dim D\bar{g}_1$, заключаем, что пары 3.3.3 и 3.3.1 не эквивалентны. Поскольку $Z\bar{g}_2 = \mathbb{R}u_3$ и $Z\bar{g}_3 = 0$, заключаем, что пары 3.3.3 и 3.3.2 не эквивалентны. Заметим, что g полупроста, у пары 3.3.1 разложение Леви \bar{g} имеет вид $\{\{-2u_2, -2u_1, u_3\}, \{-4e_1 + 2u_2, -4e_2 - 2u_1, -4e_3\}\}$, у пары 3.3.2 разложение Леви $\bar{g} = \{\{u_3, -u_2, u_1\}, \{2e_2 + 2u_1 + u_3, -2e_3, e_1 - u_2\}\}$, у пары 3.3.3 – $\{\{-2u_2, -2u_1, u_3\}, \{-4e_1 + 2u_2, -4e_2 - 2u_1, -4e_3\}\}$.

Аналогично, любая пара (\bar{g}, g) типа 3.4 эквивалентна одной и только одной из пар 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3, g полупроста, у пары 3.4.1 разложение Леви \bar{g} имеет вид $\{\{u_2, -u_3, u_1\}, \{e_2, -e_3 - u_2, e_1 + u_1\}\}$, у пары 3.4.2 \bar{g} полупроста, у пары 3.4.3 \bar{g} также полупроста. Любая пара (\bar{g}, g) типа 3.5 эквивалентна одной и только одной из пар 3.5.1, 3.5.2, 3.5.3, g полупроста, у пары 3.5.1 разложение Леви \bar{g} имеет вид $\{\{-u_2, u_1, -u_3\}, \{e_3, u_2 - e_2, e_1 - u_3\}\}$, у пары 3.5.2 \bar{g} полупроста, у пары 3.5.3 \bar{g} также полупроста. Любая пара (\bar{g}, g) типа 5.3 эквивалентна одной и только одной из следующих пар:

5.3.1.	e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	u_1	u_2	u_3
e_1	0	0	e_2	0	e_1	0	u_1	0
e_2	0	0	0	e_1	$-e_2$	0	0	u_1
e_3	$-e_2$	0	0	e_5	$-2e_3$	0	0	u_2
e_4	0	$-e_1$	$-e_5$	0	$2e_4$	0	u_3	0
e_5	$-e_1$	e_2	$2e_3$	$-2e_4$	0	0	u_2	$-u_3$
u_1	0	0	0	0	0	0	0	0
u_2	$-u_1$	0	0	$-u_3$	$-u_2$	0	0	0
u_3	0	$-u_1$	$-u_2$	0	u_3	0	0	0

5.3.2.	e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	u_1	u_2	u_3
e_1	0	0	e_2	0	e_1	$-3e_1$	$-(1/2)e_5 + (1/2)u_1$	$-e_4$
e_2	0	0	0	e_1	$-e_2$	$-3e_2$	$-e_3$	$(1/2)e_5 + (1/2)u_1$
e_3	$-e_2$	0	0	e_5	$-2e_3$	0	0	u_2
e_4	0	$-e_1$	$-e_5$	0	$2e_4$	0	u_3	0
e_5	$-e_1$	e_2	$2e_3$	$-2e_4$	0	0	u_2	$-u_3$
u_1	$3e_1$	$3e_2$	0	0	0	0	$-3u_2$	$-3u_3$
u_2	$(1/2)e_5 - (1/2)u_1$	e_3	0	$-u_3$	$-u_2$	$3u_2$	0	0
u_3	e_4	$-(1/2)e_5 - (1/2)u_1$	$-u_2$	0	u_3	$3u_3$	0	0

У пары 5.3.2 \bar{g} полупроста, разложение Леви \mathfrak{g} имеет вид $\{\{e_1, e_2\}, \{-(1/2)e_1 + e_5, e_2 - 2e_3, 2e_4\}\}$. В случае 5.3.1 алгебра голономии нулевая, т. е. связность не является нормальной, этот случай не входит в рассматриваемый в работе класс алгебр.

Все вещественные пары (\bar{g}, \mathfrak{g}) коразмерности 3 (где алгебра \bar{g} и подалгебра \mathfrak{g} неразрешимы), допускающие нормальную связность, имеют вид 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3, 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3, 3.5.1, 3.5.2, 3.5.3, 5.3.2 (см. [7]). При этом пространство 5.3.2 не является редуцированным (не существуют разложения $\bar{g} = \mathfrak{g} + \mathfrak{m}$), так как не выполняется условие $[\mathfrak{g}, \mathfrak{m}] \subset \mathfrak{m}$. Остальные пространства являются редуцированными (с каноническим разложением). Аффинные связности на этих пространствах имеют вид

Пара	Аффинная связность		
3.3.1	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1,3} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_{3,2} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,3} \\ -p_{3,2} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} r_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & r_{1,1} & 0 \\ 0 & 0 & r_{3,3} \end{pmatrix}$
3.3.2	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_{3,2} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,3} \\ -p_{3,2} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} r_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & r_{1,1} & 0 \\ 0 & 0 & r_{3,3} \end{pmatrix}$
3.3.3	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_{3,2} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,3} \\ -p_{3,2} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} r_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & r_{1,1} & 0 \\ 0 & 0 & r_{3,3} \end{pmatrix}$
3.4.1	$\begin{pmatrix} 0 & p_{1,2} & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -p_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -p_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,2} & 0 \end{pmatrix}$
3.4.2	$\begin{pmatrix} 0 & p_{1,2} & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -p_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -p_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,2} & 0 \end{pmatrix}$
3.4.3	$\begin{pmatrix} 0 & p_{1,2} & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -p_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -p_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,2} & 0 \end{pmatrix}$
3.5.1	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{2,3} \\ 0 & -p_{2,3} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -p_{2,3} \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{2,3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & p_{2,3} & 0 \\ -p_{2,3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
3.5.2	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{2,3} \\ 0 & -p_{2,3} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -p_{2,3} \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{2,3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & p_{2,3} & 0 \\ -p_{2,3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
3.5.3	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{2,3} \\ 0 & -p_{2,3} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -p_{2,3} \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{2,3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & p_{2,3} & 0 \\ -p_{2,3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
5.3.2	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -r_{1,2} \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & r_{1,2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Связность является канонической, если $\Lambda(u_1) = \Lambda(u_2) = \Lambda(u_3) = 0$. Выпишем, при каких условиях связность имеет те же геодезические, что и каноническая:

3.3.1, 3.3.2, 3.3.3	$r_{33} = 0, r_{11} = -p_{13}$
3.4.1, 3.4.2, 3.4.3	p_{12} – любое
3.5.1, 3.5.2, 3.5.3	p_{23} – любое

В случае 5.3.2 канонической связности не существует.

Далее выпишем, когда связность является естественной связностью без кручения:

Пара	Естественная связность без кручения
3.3.1	параметры нулевые
3.3.2	$p_{13} = r_{11} = r_{33} = 0, p_{32} = 1/2$
3.3.3	$p_{32} = r_{33} = 0, p_{13} = -r_{11} = 1/2$
3.4.1, 3.4.2, 3.4.3	параметры нулевые
3.5.1, 3.5.2, 3.5.3	параметры нулевые
5.3.2	не существует

Тензоры кривизны и кручения на редутивных пространствах:

Пара	Тензор кривизны
3.3.1	$\begin{pmatrix} -p_{1,3}p_{3,2} & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,3}p_{3,2} & 0 \\ 0 & 0 & 2p_{1,3}p_{3,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1,3}r_{3,3}-r_{1,1}p_{1,3} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_{3,2}r_{1,1}-r_{3,3}p_{3,2} & 0 \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,3}r_{3,3}-r_{1,1}p_{1,3} \\ -p_{3,2}r_{1,1}+r_{3,3}p_{3,2} & 0 & 0 \end{pmatrix}$
3.3.2	$\begin{pmatrix} -p_{1,3}p_{3,2}-r_{1,1} & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,3}p_{3,2}-r_{1,1} & 0 \\ 0 & 0 & 2p_{1,3}p_{3,2}-r_{3,3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1,3}r_{3,3}-r_{1,1}p_{1,3} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_{3,2}r_{1,1}-r_{3,3}p_{3,2} & 0 \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,3}r_{3,3}-r_{1,1}p_{1,3} \\ -p_{3,2}r_{1,1}+r_{3,3}p_{3,2} & 0 & 0 \end{pmatrix}$
3.3.3	$\begin{pmatrix} -p_{1,3}p_{3,2} & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,3}p_{3,2} & 0 \\ 0 & 0 & 2p_{1,3}p_{3,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{1,3}r_{3,3}-r_{1,1}p_{1,3}-p_{1,3} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_{3,2}r_{1,1}-r_{3,3}p_{3,2}-p_{3,2} & 0 \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,3}r_{3,3}-r_{1,1}p_{1,3}-p_{1,3} \\ -p_{3,2}r_{1,1}+r_{3,3}p_{3,2}+p_{3,2} & 0 & 0 \end{pmatrix}$
3.4.1	$\begin{pmatrix} 0 & p_{1,2}^2 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2}^2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -p_{1,2}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2}^2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -p_{1,2}^2 & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,2}^2 & 0 \end{pmatrix}$
3.4.2	$\begin{pmatrix} 0 & p_{1,2}^2-1 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2}^2-1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -p_{1,2}^2+1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2}^2-1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -p_{1,2}^2+1 & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,2}^2+1 & 0 \end{pmatrix}$
3.4.3	$\begin{pmatrix} 0 & p_{1,2}^2+1 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2}^2+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -p_{1,2}^2-1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2}^2+1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -p_{1,2}^2-1 & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,2}^2-1 & 0 \end{pmatrix}$
3.5.1	$\begin{pmatrix} 0 & -p_{2,3}^2 & 0 \\ p_{2,3}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & -p_{2,3}^2 \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{2,3}^2 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -p_{2,3}^2 \\ 0 & p_{2,3}^2 & 0 \end{pmatrix}$
3.5.2	$\begin{pmatrix} 0 & -p_{2,3}^2-1 & 0 \\ p_{2,3}^2+1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & -p_{2,3}^2-1 \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{2,3}^2+1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -p_{2,3}^2-1 \\ 0 & p_{2,3}^2+1 & 0 \end{pmatrix}$

3.5.3	$\begin{pmatrix} 0 & -p_{2,3}^2 + 1 & 0 \\ p_{2,3}^2 - 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & -p_{2,3}^2 + 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{2,3}^2 - 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -p_{2,3}^2 + 1 \\ 0 & p_{2,3}^2 - 1 & 0 \end{pmatrix}$
Пара	Тензор кручения
3.3.1	$(0, 0, 2p_{3,2}), (p_{1,3} - r_{1,1}, 0, 0), (0, p_{1,3} - r_{1,1}, 0)$
3.3.2	$(0, 0, 2p_{3,2} - 1), (p_{1,3} - r_{1,1}, 0, 0), (0, p_{1,3} - r_{1,1}, 0)$
3.3.3	$(0, 0, 2p_{3,2}), (p_{1,3} - r_{1,1} - 1, 0, 0), (0, p_{1,3} - r_{1,1} - 1, 0)$
3.4.1	$(2p_{1,2}, 0, 0), (0, 2p_{1,2}, 0), (0, 0, 2p_{1,2})$
3.4.2	$(2p_{1,2}, 0, 0), (0, 2p_{1,2}, 0), (0, 0, 2p_{1,2})$
3.4.3	$(2p_{1,2}, 0, 0), (0, 2p_{1,2}, 0), (0, 0, 2p_{1,2})$
3.5.1	$(0, 0, -2p_{2,3}), (0, 2p_{2,3}, 0), (-2p_{2,3}, 0, 0)$
3.5.2	$(0, 0, -2p_{2,3}), (0, 2p_{2,3}, 0), (-2p_{2,3}, 0, 0)$
3.5.3	$(0, 0, -2p_{2,3}), (0, 2p_{2,3}, 0), (-2p_{2,3}, 0, 0)$

В случае 3.3.1 связность нормальна, если $r_{3,3} = -2r_{1,1}$, $p_{1,3} \neq 0, p_{3,2} \neq 0$, тогда алгебра голономии совпадает с $\mathfrak{sl}(3, \mathbb{R})$; в случае 3.3.2 связность нормальна, если $p_{1,3} \neq 0, p_{3,2} \neq 0$, тогда при $r_{3,3} = -2r_{1,1}$ алгебра голономии совпадает с $\mathfrak{sl}(3, \mathbb{R})$, а при $r_{3,3} \neq -2r_{1,1}$ алгебра голономии совпадает с $\mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$; в случае 3.3.3 связность нормальна, если $r_{3,3} = -2r_{1,1}$, $p_{1,3} \neq 0, p_{3,2} \neq 0$, тогда алгебра голономии совпадает с $\mathfrak{sl}(3, \mathbb{R})$. В случае 3.4.1 связность нормальна, если $p_{1,2} \neq 0$, тогда алгебра

голономии $\begin{pmatrix} s_2 & s_1 & 0 \\ s_3 & 0 & s_1 \\ 0 & s_3 & -s_2 \end{pmatrix}$; в случае 3.4.2 связность нормальна, если $p_{1,2}^2 \neq 1$, тогда алгебра голо-

номии совпадает с приведенной в случае 3.4.1; в случае 3.4.3 связность является нормальной при любом $p_{1,2}$, алгебра голономии совпадает с приведенной в случае 3.4.1. В случае 3.5.1 связность

нормальна, если $p_{2,3} \neq 0$, тогда алгебра голономии $\begin{pmatrix} 0 & -s_1 & -s_2 \\ s_1 & 0 & -s_3 \\ s_2 & s_3 & 0 \end{pmatrix}$; в случае 3.5.2 связность яв-

ляется нормальной, алгебра голономии совпадает с приведенной в случае 3.5.1; в случае 3.5.3 связ-

ность нормальна, если $p_{2,3}^2 \neq 1$, тогда алгебра голономии совпадает с приведенной в случае 3.5.1.

Действительно, пусть

$$\Lambda(u_1) = \begin{pmatrix} p_{1,1} & p_{1,2} & p_{1,3} \\ p_{2,1} & p_{2,2} & p_{2,3} \\ p_{3,1} & p_{3,2} & p_{3,3} \end{pmatrix}, \Lambda(u_2) = \begin{pmatrix} q_{1,1} & q_{1,2} & q_{1,3} \\ q_{2,1} & q_{2,2} & q_{2,3} \\ q_{3,1} & q_{3,2} & q_{3,3} \end{pmatrix}, \Lambda(u_3) = \begin{pmatrix} r_{1,1} & r_{1,2} & r_{1,3} \\ r_{2,1} & r_{2,2} & r_{2,3} \\ r_{3,1} & r_{3,2} & r_{3,3} \end{pmatrix}$$

для некоторых $p_{i,j}, q_{i,j}, r_{i,j} \in \mathbb{R}$ (для всех $i, j = 1, 2, 3$). Пусть, например, (\bar{g}, g) – локально однородное пространство 3.4.1, тогда

$$\Lambda(e_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \Lambda(e_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \Lambda(e_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

так как ограничение отображения Λ на \mathfrak{g} есть изотропное представление подалгебры. Отображение является \mathfrak{g} -инвариантным, следовательно, $[\Lambda(e_1), \Lambda(u_1)] = \Lambda([e_1, u_1]) \Rightarrow [\Lambda(e_1), \Lambda(u_1)] = \Lambda(u_1)$.

Получаем $p_{1,1} = 0, p_{1,3} = 0, p_{2,1} = 0, p_{2,2} = 0, p_{3,1} = 0, p_{3,2} = 0, p_{3,3} = 0$. $[\Lambda(e_2), \Lambda(u_1)] = \Lambda([e_2, u_1]) \Rightarrow [\Lambda(e_2), \Lambda(u_1)] = 0$. Поэтому $p_{2,3} = p_{1,2}$. Так как $[\Lambda(e_3), \Lambda(u_1)] = \Lambda([e_3, u_1]) \Rightarrow [\Lambda(e_3), \Lambda(u_1)] = \Lambda(u_2)$,

$$q_{1,1} = -p_{1,2}, q_{1,2} = q_{1,3} = q_{2,1} = q_{2,2} = 0, q_{2,3} = 0, q_{3,1} = 0, q_{3,2} = 0, q_{3,3} = p_{1,2}.$$

Поскольку $[\Lambda(e_3), \Lambda(u_2)] = \Lambda([e_3, u_2]) \Rightarrow [\Lambda(e_3), \Lambda(u_2)] = \Lambda(u_3)$, получаем

$$r_{1,1} = r_{1,2} = r_{1,3} = 0, r_{2,1} = -p_{1,2}, r_{2,2} = 0, r_{3,2} = -p_{1,2}, r_{2,3} = r_{3,1} = r_{3,3} = 0.$$

$$[\Lambda(e_1), \Lambda(u_3)] = -\Lambda(u_3), [\Lambda(e_2), \Lambda(u_2)] = \Lambda(u_1), [\Lambda(e_1), \Lambda(u_2)] = 0,$$

$[\Lambda(e_2), \Lambda(u_3)] = \Lambda(u_2), [\Lambda(e_3), \Lambda(u_3)] = 0$ выполняются. Таким образом,

$$\Lambda(u_1) = \begin{pmatrix} 0 & p_{1,2} & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \Lambda(u_2) = \begin{pmatrix} -p_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2} \end{pmatrix}, \Lambda(u_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -p_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,2} & 0 \end{pmatrix}.$$

Тензор кривизны

$$R(u_1, u_2) = [\Lambda(u_1), \Lambda(u_2)] - \Lambda([u_1, u_2]) = \Lambda(u_1)\Lambda(u_2) - \Lambda(u_2)\Lambda(u_1) - 0 = \begin{pmatrix} 0 & p_{1,2}^2 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2}^2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$R(u_1, u_3) = [\Lambda(u_1), \Lambda(u_3)] - \Lambda([u_1, u_3]) = [\Lambda(u_1), \Lambda(u_3)] - 0 = \begin{pmatrix} -p_{1,2}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_{1,2}^2 \end{pmatrix},$$

$$R(u_2, u_3) = [\Lambda(u_2), \Lambda(u_3)] - \Lambda([u_2, u_3]) = [\Lambda(u_2), \Lambda(u_3)] - 0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -p_{1,2}^2 & 0 & 0 \\ 0 & -p_{1,2}^2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тензор кручения

$$T(u_1, u_2) = \Lambda(u_1)(u_2)_m - \Lambda(u_2)(u_1)_m - [u_1, u_2]_m = (2p_{1,2} \ 0 \ 0),$$

$$T(u_1, u_3) = \Lambda(u_1)(u_3)_m - \Lambda(u_3)(u_1)_m - [u_1, u_3]_m = (0 \ 2p_{1,2} \ 0),$$

$$T(u_2, u_3) = \Lambda(u_2)(u_3)_m - \Lambda(u_3)(u_2)_m - [u_2, u_3]_m = (0 \ 0 \ 2p_{1,2}).$$

Положим \mathfrak{a} равной подалгебре в $\mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$, порожденной множеством $\{\Lambda(x) \mid x \in \bar{\mathfrak{g}}\}$:

$$\mathfrak{a} = \begin{pmatrix} s_2 & s_1 & 0 \\ s_3 & 0 & s_1 \\ 0 & s_3 & -s_2 \end{pmatrix}.$$

Подалгебра $\mathfrak{h}^* = V + [\Lambda(\bar{\mathfrak{g}}), V] + [\Lambda(\bar{\mathfrak{g}}), [\Lambda(\bar{\mathfrak{g}}), V]] + \dots$, где $V = \{[\Lambda(x), \Lambda(y)] - \Lambda([x, y]) \mid x, y \in \bar{\mathfrak{g}}\}$, совпадает с подпространством, порожденным множеством V при $p_{1,2} \neq 0$ и, таким образом, $\mathfrak{h}^* = \mathfrak{a}$, т. е. связность нормальна при $p_{1,2} \neq 0$. При $p_{1,2} = 0$ алгебра голономии нулевая, т. е. связность не является нормальной. Для других случаев рассуждения аналогичны.

Таким образом, найдены все трехмерные редуцированные однородные пространства с неразрешимой группой преобразований и неразрешимым стабилизатором, инвариантные аффинные связности на таких однородных пространствах вместе с их тензорами кривизны и кручения, алгебрами голономии, выписаны канонические связности, а также естественные связности без кручения.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему учителю Комракову Борису Петровичу за постановку задачи и полезные замечания.

Acknowledgement. The author are grateful to his teacher Boris Petrovich Komrakov for posing the problem and for useful comments.

Список использованных источников

1. Кобаяси, Ш. Основы дифференциальной геометрии: в 2 т. / Ш. Кобаяси, К. Номидзу. – М.: Наука, 1981.
2. Картан, Э. Риманова геометрия в ортогональном репере / Э. Картан. – М.: Моск. ун-т, 1960. – 307 с.
3. Chen, B. Y. Geometry of submanifolds / B. Y. Chen // Pure and Appl. Math. – 1973. – Vol. 10, N 22. – 308 p.
4. Онищик, А. Л. Топология транзитивных групп Ли преобразований / А. Л. Онищик. – М.: Физ.-мат. лит., 1995. – 344 с.
5. Nomizu, K. Invariant affine connections on homogeneous spaces / K. Nomizu // Amer. J. Math. – 1954. – Vol. 76, N 1. – P. 33–65. doi: 10.2307/2372398.
6. Можей, Н. П. Трехмерные изотропно-точные однородные пространства и связности на них / Н. П. Можей. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. – 394 с.
7. Можей, Н. П. Нормальные связности на трехмерных однородных пространствах с неразрешимой группой преобразований. I. Неразрешимый стабилизатор / Н. П. Можей // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. – 2013. – Т. 155, кн. 4. – С. 61–76.

References

1. Kobayashi Sh., Nomizu K. *Foundations of differential geometry*. New York, Interscience Publishers, 1963.
2. Kartan E. *Riemannian geometry in an orthogonal frame*. Moscow, Moscow University Publ., 1960. 307 p. (in Russian)
3. Chen B. Y. *Geometry of submanifolds*. New York, Dekker, 1973. 308 p.
4. Onishchik A. L. *Topology of transitive transformation groups*. Moscow, Fizmatlit Publishing Company, 1995. 384 p. (in Russian)
5. Nomizu K. Invariant affine connections on homogeneous spaces. *American Journal of Mathematics*, 1954, vol. 76, no. 1, pp. 33–65. doi: 10.2307/2372398.
6. Mozhey N. P. *Three-dimensional isotropically-faithful homogeneous spaces and connections on it*. Kazan, Publisher University of Kazan, 2015. 394 p. (in Russian)
7. Mozhey N. P. Normal Connections on Three-Dimensional Homogeneous Spaces with a NonSolvable Transformation Group. I. A Non-Solvable Stabilizer. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki* [Proceedings of Kazan University. Physics and Mathematics Series], 2013, vol. 155, book 4, pp. 61–76. (in Russian)

Информация об авторе

Можей Наталья Павловна – канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры программного обеспечения информационных технологий, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mozheynatalya@mail.ru.

Information about the author

Mozhey Natalya Pavlovna – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Department of Software Information Technology, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mozheynatalya@mail.ru.

Для цитирования

Можей, Н. П. Нормальные связности на редуцированных однородных пространствах с неразрешимой группой преобразований / Н. П. Можей // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 28–36.

For citation

Mozhey N. P. Normal connections on reductive homogeneous spaces with an unsolvable transformation group. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 28–36. (in Russian)

ФИЗИКА
PHYSICS

УДК 535.14

Поступило в редакцию 19.10.2016

Received 19.10.2016

Д. В. Гузатов¹, академик С. В. Гапоненко²

¹*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно, Республика Беларусь*

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

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМОННОГО УСИЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕТОДИОДНЫХ СИСТЕМ**

В работе показана возможность многократного увеличения эффективности электролюминесценции и ускорения модуляции светодиодных источников с помощью плазмонных эффектов. Использована модель, которая учитывает собственный квантовый выход полупроводника, изменение вероятностей излучательных и безызлучательных квантовых переходов вблизи металлических наночастиц, вклад рассеяния излучения в изменение взаимодействия излучения с веществом вблизи металлических наночастиц.

Ключевые слова: наноплазмоника, светодиод, электролюминесценция, металлические наночастицы.

D. V. Guzatov¹, Academician S. V. Gaponenko²

¹*Ya. Kupala Grodno State University, Grodno, Republic of Belarus*

²*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**APPLICATION OF PLASMONIC LUMINESCENCE ENHANCEMENT
FOR IMPROVEMENT OF LED SYSTEMS**

Multiple enhancement of electroluminescence efficacy and acceleration of modulation of LED light sources are shown to be possible using plasmonic effects. The model is used which accounts for an intrinsic quantum yield of a semiconductor, the modification of probabilities of radiative and non-radiative quantum transitions near metal nanoparticles, and the radiation scattering contribution to the modification of light-matter interactions near metal nanoparticles.

Keywords: nanoplasmonics, light-emitting diodes, electroluminescence, metal nanoparticles.

Введение. Плазмонное усиление люминесценции с помощью металлических наночастиц является активной областью экспериментальных и теоретических исследований, поскольку оно имеет перспективные применения в аналитической спектроскопии, в дисплейных и светоизлучающих устройствах (светодиодах). Оно реализовано для атомов, молекул и нанокристаллов (квантовых точек). Как известно, в металлической наночастице могут возбуждаться плазмонные колебания [1; 2]. В этом случае, как правило, вблизи наночастицы усиливается локальное электрическое поле и увеличивается вероятность излучательных переходов атома (молекулы, нанокристалла), что приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции.

Особенно актуальным в настоящее время является применение плазмонного усиления люминесценции полупроводниковых наноструктур для увеличения эффективности светодиодных систем. Здесь могут быть выделены три основных направления: усиление фотолюминесценции [3], усиление электролюминесценции [4; 5] и ускорение модуляции светодиодов, имеющее важное прикладное значение для увеличения скорости передачи данных в «Li-Fi» линиях связи [6].

Для описания взаимодействий нанокристалла с наночастицей требуется разработка относительно простых теоретических моделей таких взаимодействий, которые хорошо подтверждаются

экспериментально. Для эффекта плазмонного усиления фотолюминесценции подходящая теоретическая модель найдена [3; 7], а для описания эффектов плазмонного усиления электролюминесценции и ускорения модуляции подобных моделей пока нет. Поэтому, цель настоящей работы – предложить адекватную теоретическую модель для описания плазмонных эффектов в светодиодных системах, учитывающую изменение фото- и электролюминесценции, а также определить возможные пределы повышения функциональных характеристик светодиодов с помощью металлических наночастиц.

Теория. Эффект плазмонного усиления электролюминесценции заключается в сильном увеличении интенсивности люминесценции нанокристалла, имеющего малый квантовый выход, при помещении рядом с ним металлической наночастицы [4; 5]. Для описания плазмонного усиления электролюминесценции воспользуемся моделью, позволяющей рассчитать модификацию скоростей спонтанного распада атомов и молекул вблизи металлических наночастиц.

Как известно, спонтанный распад атома (молекулы) вблизи наночастицы может быть охарактеризован вероятностями излучательных и безызлучательных переходов [8]. Вероятность излучательных переходов, или радиационная скорость спонтанного распада γ_r описывает излучаемый атомом (молекулой) свет. Вероятность безызлучательных переходов, или нерадиационная скорость спонтанного распада γ_{nr} обусловлена джоулевыми потерями в наночастице, когда часть излучения атома (молекулы) поглощается наночастицей. Эффективность излучения света атомом (молекулой) вблизи наночастицы может быть рассчитана с помощью квантового выхода – отношения радиационной скорости распада к полной скорости распада γ , которая является суммой радиационной и нерадиационной скоростей: $\gamma = \gamma_r + \gamma_{nr}$.

В том случае, если в качестве источника света рассматривается нанокристалл, можно использовать описанный выше формализм скоростей распада. Однако эту модель необходимо дополнить, чтобы учесть внутренние потери в нанокристалле, которые учитываются с помощью нерадиационной скорости γ_{int} . Эта скорость предполагается *не зависящей* от присутствия наночастицы. Полные потери светодиодной системы, состоящей из нанокристалла и металлической наночастицы, являются суммой внутренних потерь в нанокристалле и джоулевых потерь в наночастице, а нерадиационная скорость нанокристалла вблизи наночастицы будет являться суммой нерадиационных скоростей γ_{int} и γ_{nr} . Таким образом, выражение для квантового выхода Q нанокристалла вблизи металлической наночастицы имеет вид

$$Q = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{int}}.$$

Отметим, что при удалении нанокристалла от наночастицы выполняется: $\gamma_r \rightarrow \gamma_0$, $\gamma \rightarrow \gamma_0$, $\gamma_{nr} \rightarrow 0$, где γ_0 – вероятность излучательных переходов в источнике (нанокристалле) при отсутствии наночастицы.

Фактор усиления электролюминесценции E нанокристалла вблизи металлической наночастицы может быть рассчитан как отношение интенсивностей излучения нанокристалла вблизи наночастицы и в ее отсутствие и полностью задается изменением квантового выхода в присутствии наночастицы:

$$E = \frac{Q}{Q_0} = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{int}} \frac{\gamma_0 + \gamma_{int}}{\gamma_0} = \frac{\gamma_r}{\gamma_0} \left[1 + Q_0 \left(\frac{\gamma_r + \gamma_{nr}}{\gamma_0} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где Q_0 – квантовый выход нанокристалла в отсутствие наночастицы. Так как Q_0 полагается известным, нерадиационную скорость γ_{int} удобно задавать в параметрическом виде $\gamma_{int} = \gamma_0(1 / Q_0 - 1)$. В этом случае в (1) остается лишь Q_0 и отношения γ_r / γ_0 и γ / γ_0 , для которых, например, в случае сферических наночастиц, предложены методы расчета [8].

Эффект плазмонного ускорения модуляции светодиодной системы заключается в возрастании вероятности переходов в нанокристалле вблизи металлической наночастицы, что позволяет увеличить скорость модуляции данных в сети «Li-Fi» (беспроводная оптическая связь с использованием системы освещения помещений), и, как следствие, увеличить скорость их передачи. При

этом особенно важно подобрать такие условия, при которых увеличение скорости модуляции не приведет к снижению яркости источников освещения из-за снижения квантового выхода.

Фактор плазмонного ускорения модуляции светодиодов A может быть рассчитан как отношение суммы вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в нанокристалле вблизи металлической наночастицы к соответствующей сумме вероятностей в нанокристалле при отсутствии наночастицы:

$$A = \frac{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{\text{int}}}{\gamma_0 + \gamma_{\text{int}}} = 1 + Q_0 \left(\frac{\gamma_r + \gamma_{nr}}{\gamma_0} - 1 \right). \quad (2)$$

Заметим, что основной вклад в фактор ускорения модуляции (2) дают γ_r / γ_0 и γ_{nr} / γ_0 , поэтому в дальнейшем основное внимание при анализе фактора A будет уделено модификации вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в нанокристалле вблизи металлической наночастицы.

Результаты и их обсуждение. Для детального анализа эффектов плазмонного усиления электролюминесценции и плазмонного ускорения модуляции был рассмотрен дипольный источник (нанокристалл) вблизи серебряной сферической наночастицы. При вычислении входящих в (1) и (2) радиационной и нерадиационной скоростей использовались общие выражения из [8], полученные с помощью теории Ми и учитывающие вклад рассеянных компонент, что важно для частиц с размером больше 20 нм [3]. Использовались данные зависимости диэлектрической проницаемости серебра от длины волны λ из [9]. Дипольный момент источника ориентирован перпендикулярно к поверхности наночастицы.

На рис. 1 показаны зависимости отношения Q / Q_0 от длины волны и от расстояния Δr от нанокристалла до поверхности наночастицы, а также от длины волны λ . Как следует из рис. 1, a , отношение Q / Q_0 (т. е. фактор усиления электролюминесценции E) на заданной длине волны $\lambda = 450$ нм, соответствующей типичной длине волны коммерческих светодиодов синего света, и при заданном диаметре серебряной наночастицы может быть больше единицы, а на оптимальном расстоянии от нанокристалла до наночастицы достигать нескольких единиц. При этом очень важно, что даже на достаточно большом удалении источника от наночастицы усиление также имеет место, если квантовый выход Q_0 достаточно мал. Изначальная малость квантового выхода и возрастание люминесценции нанокристалла вблизи металлической наночастицы соответствуют экспериментальным условиям, в которых наблюдалось плазмонное усиление электролюми-

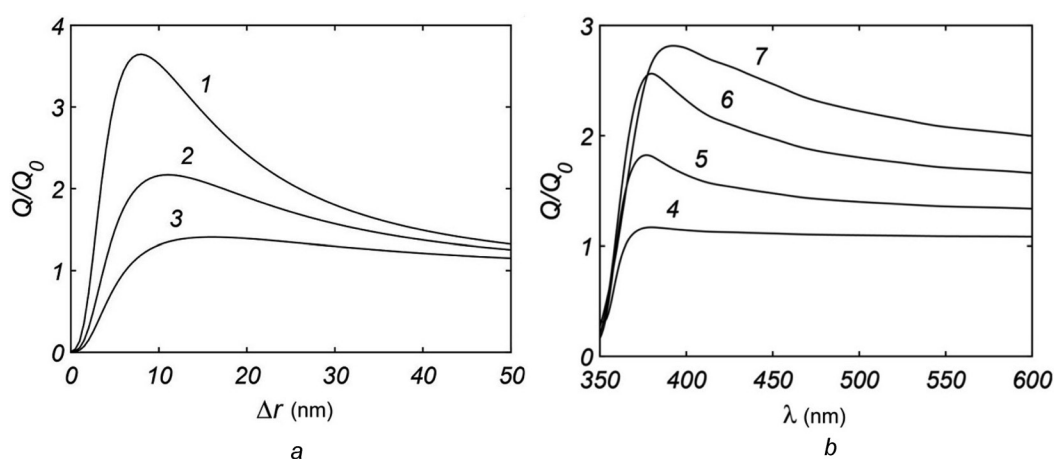


Рис. 1. Отношение Q / Q_0 , рассчитанное для квантового излучателя в воздухе в присутствии серебряной наночастицы: a – как функция расстояния до поверхности наночастицы Δr ; диаметр 50 нм, длина волны $\lambda = 450$ нм, $Q_0 = 0,10$ (1), $Q_0 = 0,25$ (2) и $Q_0 = 0,50$ (3), b – как функция длины волны λ , диаметр 20 нм (4), 40 нм (5), 60 нм (6) и 80 нм (7), $Q_0 = 0,25$, $\Delta r = 25$ нм

Fig. 1. Q / Q_0 values for a quantum emitter in air in presence of a silver nanoparticle: a – versus distance to nanoparticle surface Δr ; diameter is 50 nm, wavelength $\lambda = 450$ nm, $Q_0 = 0,10$ (1), $Q_0 = 0,25$ (2) and $Q_0 = 0,50$ (3); b – versus wavelength λ , diameter is 20 nm (4), 40 nm (5), 60 nm (6), 80 nm (7), $Q_0 = 0,25$, $\Delta r = 25$ nm

несценции [4; 5]. При этом, как следует из рис. 1, *b*, увеличение размера наночастицы может дополнительно привести к увеличению Q/Q_0 . Это связано с тем, что максимум спектра экстинкции приближается к длине волны светодиода, что обуславливает более высокие значения скорости излучательных переходов. Этот результат указывает на важность корректного учета конечного размера наночастицы в теории.

На рис. 2 показана зависимость нормированных вероятностей излучательных и безызлучательных переходов γ_r/γ_0 и γ_{nr}/γ_0 для случая нанокристалла, расположенного в диэлектрической среде вблизи серебряной сферической частицы, от длины волны в вакууме λ . Коэффициент преломления диэлектрической среды выбран равным 1,50, что соответствует типичным полимерам.

Как следует из данного рисунка, вблизи серебряных наночастиц наблюдается увеличение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в нанокристалле. При этом это увеличение носит *резонансный* характер от длины волны, т. е. имеет вид пиков для соответствующей зависимости. Подчеркнем, что данное увеличение имеет чисто *плазмонный* характер, так как не зависит от собственного квантового выхода излучателя Q_0 .

Важно отметить (рис. 2, *a*), что увеличение вероятности излучательных переходов в нанокристалле вблизи серебряных наночастиц имеет место в области $\lambda > 380$ нм. В частности, для наночастицы диаметром 50 нм выполняется $\gamma_r/\gamma_0 \approx 26$ на длине волны 450 нм – длине волны коммерческих светодиодов. В то же время, как следует из рис. 2, *b*, возрастание безызлучательных переходов имеет место в более коротковолновой области и для частицы диаметром 50 нм имеется увеличение $\gamma_{nr}/\gamma_0 \approx 4$ на длине волны 450 нм. Таким образом, для нанокристалла, излучающего на длине волны 450 нм и расположенного в полимере вблизи серебряной наночастицы диаметром 50 нм, можно создать условия значительного увеличения вероятности излучательных переходов при относительно небольшом увеличении вероятности безызлучательных переходов. Это позволяет использовать такие светодиодные системы для увеличения эффективности «Li-Fi» сетей без потери эффективности источников света, как системы освещения.

Следует отметить, что важно также учитывать расстояние от нанокристалла до поверхности наночастицы, поскольку на малых расстояниях вероятность безызлучательных переходов будет превосходить вероятность излучательных переходов (т. е. будет происходить тушение люминесценции), а на больших расстояниях выполняется $\gamma_{nr} \rightarrow 0$ и $\gamma_r \rightarrow \gamma_0$ и усиления не возникнет. Кроме того, не менее важно учитывать квантовый выход нанокристалла Q_0 , поскольку его малое значение

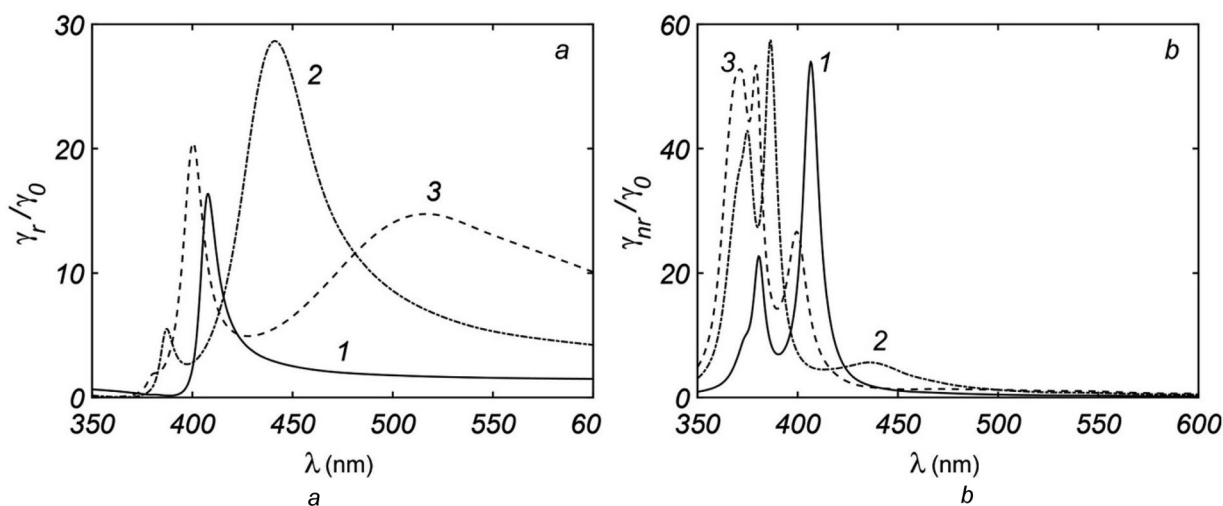


Рис. 2. Нормированные вероятности излучательных (*a*) и безызлучательных (*b*) переходов квантового излучателя в диэлектрической среде с показателем преломления 1,50 как функция длины волны в вакууме λ вблизи серебряной наночастицы диаметром 20 нм (1), 50 нм (2) и 80 нм (3), расстояние от излучателя до поверхности наночастицы $\Delta r = 15$ нм

Fig. 2. Normalized probabilities of (*a*) radiative and (*b*) non-radiative transitiona for a quantum emitter in a dielectric medium with refractive index 1.50 versus wavelength in vacuum λ near a silver nanoparticle with diameter 20 nm (1), 50 nm (2), and 80 nm (3), distance from an emitter to nanoparticle surface is $\Delta r = 15$ nm

(т. е. высокая начальная скорость безызлучательных переходов) может заметно снизить эффект плазмонного ускорения модуляции (2).

Отметим также, что использование вытянутых (несферических) металлических наночастиц позволяет использовать морфологические резонансы, возбуждаемые в таких наночастицах, для еще большего увеличения вероятности излучательных переходов, по сравнению с вероятностью безызлучательных переходов [10; 11].

Заметим еще, что наши расчеты показывают аналогичное рис. 2, *a* сильное возрастание интенсивности фотолюминесценции нанокристалла вблизи серебряной сферической наночастицы, расположенной в полимере. Эти расчеты являются предметом отдельной публикации, поэтому здесь не обсуждаются.

Заключение. В настоящей работе предложена теоретическая модель, описывающая плазмонное усиление электролюминесценции вблизи металлической наночастицы, учитывающая собственный квантовый выход излучателя, изменение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов, конечный размер наночастицы. Модель согласуется с имеющимися экспериментальными данными и предсказывает многократное повышение эффективности светодиодов при использовании металлических наночастиц, что будет способствовать постановке новых экспериментов. Показано, что плазмонные эффекты могут существенно повысить скорость модуляции светодиодных источников без потери энергетической эффективности, что важно для развития систем беспроводной оптической связи с использованием светодиодного освещения («Li-Fi»). Для достижения максимального положительного эффекта от применения металлических наночастиц в светодиодах необходимо обеспечить максимальное ускорение излучательных переходов без существенного роста безызлучательных переходов, для чего целесообразно приближать максимум спектра экстинкции наночастиц к спектру светодиода, увеличивая размер наночастиц либо используя диэлектрические среды с высоким показателем преломления.

Полученные результаты могут найти практическое применение при разработке эффективных источников освещения, а также увеличения скорости передачи данных в оптических системах связи «Li-Fi».

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф16Т/А-010).

Acknowledgement. The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Agreement no. Ф16Т/А-010).

Список использованных источников

1. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – Москва: Физматлит, 2009. – 480 с.
2. Gaponenko, S. V. Introduction to Nanophotonics / S. V. Gaponenko. – Cambridge, Cambridge University Press, 2010. – 465 p.
3. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment / D. V. Guzatov [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116 (19). – P. 10723–10733. doi: 10.1021/jp301598w.
4. Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode / A. Fujiki [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96 (4). – P. 043307-1–043307-3. doi:10.1063/1.3271773.
5. Enhanced optical output power of green light-emitting diodes by surface plasmon of gold nanoparticles / C. Y. Cho [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 98 (5). – P. 051106-1–051106-3. doi:10.1063/1.3552968.
6. Dimitrov, S. Principles of LED Light Communications: Towards Networked Li-Fi / S. Dimitrov, H. Haas. – Cambridge, 2015.
7. Гапоненко, С. В. Усиление люминесценции молекулы вблизи сферической металлической наночастицы / С. В. Гапоненко, Д. В. Гузатов // Докл. НАН Беларуси. – 2012. – Т. 56, № 3. – С. 57–62.
8. Klimov, V. V. Electric and magnetic dipole transitions of an atom in the presence of spherical dielectric interface / V. V. Klimov, V. S. Letokhov // Laser Phys. – 2005. – Vol. 15 (1). – P. 61–73.
9. Johnson, P. B. Optical constants of the noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 6, N 12. – P. 4370–4379. doi:10.1103/physrevb.6.4370.
10. Single-molecule spontaneous emission in the vicinity of an individual gold nanorod / G. Lu [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115, N 32. – P. 15822–15832. doi: 10.1021/jp203317d.
11. Probing distance dependent plasmon enhanced near-infrared fluorescence using polyelectrolyte multilayers as dielectric spacers / N. Gandra [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – Vol. 53, N 3. – P. 866–870. doi: 10.1002/anie.201308516.

References

1. Klimov V. V. *Nanoplasmonics*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 480 p. (in Russian)
2. Gaponenko S. V. *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge, Cambridge University Press, 2010. 465 p.
3. Guzatov D. V., Vaschenko S. V., Stankevich V. V., Lunevich A. Yu., Glukhov Yu. F., Gaponenko S. V. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no. 19, pp. 10723–10733. doi: 10.1021/jp301598w.
4. Fujiki A., Uemura T., Zettsu N., Akai-Kasaya M., Saito A., Kuwahara Y. Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode. *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 96, no. 4, pp. 043307-1–043307-3. doi:10.1063/1.3271773.
5. Cho C. Y., Lee S. J., Song J. H., Hong S. H., Lee S. M., Cho Y. H., Park S. J. Enhanced optical output power of green light-emitting diodes by surface plasmon of gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, no. 5, pp. 051106-1–051106-3. doi:10.1063/1.3552968.
6. Dimitrov S., Haas H. *Principles of LED Light Communications: Towards Networked Li-Fi*. Cambridge, Cambridge University Press, 2015. 207 p.
7. Gaponenko S. V., Guzatov D. V. Enhancement of molecular luminescence near a metal spherical nanoparticle. *Doklady Natsional'noi Akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2012. vol. 56, no. 3, pp. 57–62. (in Russian)
8. Klimov V. V., Letokhov V. S. Electric and magnetic dipole transitions of an atom in the presence of spherical dielectric interface. *Laser Physics*, 2005, vol. 15, no. 1, pp. 61–73.
9. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 1972, vol. 6, no. 12, p. 4370–4379. doi:10.1103/physrevb.6.4370.
10. Lu G., Zhang T., Li W., Hiu L., Liu J., Gong Q. Single-molecule spontaneous emission in the vicinity of an individual gold nanorod. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, no. 32, pp. 15822–15832. doi: 10.1021/jp203317d.
11. Gandra N., Portz C., Tian L., Tang R., Xu R., Achilefu S., Singamaneni S. Probing distance dependent plasmon enhanced near infrared fluorescence using polyelectrolyte multilayers as dielectric spacers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, no. 3, pp. 866–870. doi: 10.1002/anie.201308516.

Информация об авторах

Гузатов Дмитрий Викторович – канд. физ.-мат. наук, доцент, докторант, Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 220023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: guzatov@mail.ru.

Гапоненко Сергей Васильевич – академик, д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник, Институт физики им. Б. И. Степанова (пр. Скорины, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by.

Для цитирования

Гузатов, Д. В. Использование плазмонного усиления люминесценции для улучшения характеристик светодиодных систем / Д. В. Гузатов, С. В. Гапоненко // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 37–42.

Information about the author

Guzatov Dmitriy Viktorovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, doctoral student, Ya. Kupala Grodno State University (22, Ozheshko Str., 220023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: guzatov@mail.ru.

Gaponenko Sergey Vasil'evich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Chief researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by.

For citation

Guzatov D. V., Gaponenko S. V. Application of plasmonic luminescence enhancement for improvement of LED systems. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 37–42. (in Russian)

ISSN 0002–354X (print)
UDC 530.145

Received 10.10.2016
Поступило в редакцию 10.10.2016

V. V. Kudryashov, A. V. Baran

B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

TUNNELING THROUGH A SMOOTH PARABOLIC BARRIER OF FINITE HEIGHT

(Communicated by Corresponding Member L. M. Tomilchik)

The smooth barrier of finite height and variable shape is constructed by means of joining the central inverted parabolic potential and two side parabolic potentials. The problem of tunneling through this barrier is solved exactly. The dependence of the transmission coefficient on energy is presented. The real and imaginary components of wave functions are shown.

Keywords: tunneling, parabolic barrier, transmission coefficient.

В. В. Кудряшов, А. В. Баран

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

ТУННЕЛИРОВАНИЕ ЧЕРЕЗ ГЛАДКИЙ ПАРАБОЛИЧЕСКИЙ БАРЬЕР КОНЕЧНОЙ ВЫСОТЫ

(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)

Гладкий барьер конечной высоты и варьируемой формы построен с помощью соединения центрального перевернутого параболического потенциала и двух боковых параболических потенциалов. Задача о туннелировании через этот барьер решена точно. Представлена зависимость коэффициента прохождения от энергии. Показаны реальные и мнимые составляющие волновых функций.

Ключевые слова: туннелирование, параболический барьер, коэффициент прохождения.

Introduction. Tunneling of a particle through a potential barrier is one of the important phenomena of quantum mechanics. The interest in this problem ranges from various branches of physics to chemistry. However, a limited number of potentials can be solved exactly [1]. Among them there are several parabolic potentials.

First of all, it is an inverted harmonic oscillator [2; 3] $V(q) = -kq^2$ which is too much idealized in our opinion. A truncated inverted parabolic potential [4; 5]

$$V(q) = V_0 \begin{cases} 1 - \frac{q^2}{q_0^2}, & |q| < q_0, \\ 0, & |q| > q_0 \end{cases} \quad (1)$$

is more realistic for simulation of physical process. The potential function (1) has a finite height V_0 and its first derivative is discontinuous at the points $q = \pm q_0$.

At last, it should be noted that a double oscillator model [6; 7] $V(q) = V_0(|q| - q_0)^2 / q_0^2$ of double-well potential can be modified to a single parabolic barrier

$$V(q) = V_0 \begin{cases} \frac{(|q| - q_0)^2}{q_0^2}, & |q| < q_0, \\ 0, & |q| > q_0. \end{cases} \quad (2)$$

This quadratic potential of a finite height consists of two parabolas which meet with discontinuous slope at the point $q = 0$.

Both potentials (1) and (2) are not smooth. At the same time it is possible to construct a smooth potential with the help of a inverted parabola in the central region and two shifted parabolas in both side regions. The new potential function is of the form

$$V(q) = V_0 \begin{cases} 1 - \frac{q^2}{gq_0^2}, & |q| < gq_0, \\ \frac{(|q| - q_0)^2}{(1-g)q_0^2}, & gq_0 < |q| < q_0, \\ 0, & |q| > q_0. \end{cases} \quad (3)$$

Here $0 < g < 1$. The second derivative of the function (3) is discontinuous at the points $q = \pm q_0$ and $q = \pm gq_0$. However, both the function (3) and its first derivative are continuous. The considered potential barrier coincides with (1) if $g = 1$ and with (2) if $g = 0$. The presence of a varied parameter g allows to change a shape of barrier (3) in the wide range. Due to this circumstance the proposed potential becomes very helpful for simulation of tunneling phenomena.

Analytical solution. We are interesting in solving the Schrödinger equation

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

where $V(q)$ takes the form (3). It is convenient to introduce dimensionless quantities

$$x = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} q, \quad x_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} q_0, \quad e = \frac{E}{V_0}.$$

The transformed Schrödinger equation is given as

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + v(x) \right) \psi(x) = e \psi(x) \quad (4)$$

with the scaled potential

$$v(x) = \begin{cases} 1 - \frac{x^2}{gx_0^2}, & |x| < gx_0, \\ \frac{(|x| - x_0)^2}{(1-g)x_0^2}, & gx_0 < |x| < x_0, \\ 0, & |x| > x_0. \end{cases} \quad (5)$$

The shape of $v(x)$ is shown in fig. 1 for different values of g when $x_0 = 2$. Here and in subsequent figures we use dotted lines for $g = 0.1$, solid lines for $g = 0.5$ and dashed lines for $g = 0.9$.

The simplicity of the considered potential (5) permits to find the exact solutions of Eq. (4) in five regions. The wave function is represented in the following way

$$\psi(x) = \begin{cases} \exp(i\sqrt{e}x) + A_1 \exp(-i\sqrt{e}x), & x < -x_0, \\ A_2 y_{s1}(z_s) + A_3 y_{s2}(z_s), & -x_0 < x < -gx_0, \\ A_4 y_{c1}(z_c) + A_5 y_{c2}(z_c), & -gx_0 < x < gx_0, \\ A_6 y_{s1}(z_s) + A_7 y_{s2}(z_s), & gx_0 < x < x_0, \\ A_8 \exp(i\sqrt{e}x), & x > x_0. \end{cases}$$

There are the incident and reflected waves in the region $x < -x_0$ and there is the transmitted wave in the region $x > x_0$. It is not hard to show that the particular solutions in the region $-x_0 < x < x_0$ are expressed in terms of the confluent hypergeometric functions [8]. In the side regions $-x_0 < x < -gx_0$ and $gx_0 < x < x_0$, the explicit solutions are given by formulas

$$y_{s1}(z_s) = e^{-z_s^2/4} M\left(\frac{a_s}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{z_s^2}{2}\right),$$

$$y_{s2}(z_s) = z_s e^{-z_s^2/4} M\left(\frac{a_s}{2} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, \frac{z_s^2}{2}\right),$$

$$z_s(x) = \left(\frac{2}{x_0}\right)^{1/2} \frac{(|x| - x_0)}{(1-g)^{1/4}}, \quad a_s = -\frac{\sqrt{1-g}}{2} x_0 e.$$

In the central region $-gx_0 < x < gx_0$, we have the following solutions

$$y_{c1}(z_c) = \frac{1}{2} \left\{ e^{-iz_c^2/4} M\left(-\frac{ia_c}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{iz_c^2}{2}\right) + e^{iz_c^2/4} M\left(\frac{ia_c}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{iz_c^2}{2}\right) \right\},$$

$$y_{c2}(z_c) = \frac{z_c}{2} \left\{ e^{-iz_c^2/4} M\left(-\frac{ia_c}{2} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, \frac{iz_c^2}{2}\right) + e^{iz_c^2/4} M\left(\frac{ia_c}{2} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, -\frac{iz_c^2}{2}\right) \right\},$$

$$z_c(x) = \left(\frac{2}{x_0}\right)^{1/2} \frac{x}{g^{1/4}}, \quad a_c = \frac{\sqrt{g}}{2} x_0 (1-e).$$

It should be stressed that these solutions are real.

By joining the wave function and its first derivative smoothly at four points $x = -x_0, -gx_0, gx_0, x_0$ we obtain the system of eight algebraic equations for eight coefficients A_i . It is easily to solve this system but the solutions are very cumbersome. Therefore we represent only one coefficient

$$A_8 = \frac{-\left(\frac{4}{x_0^2 g}\right)^{1/4} \exp(-2i\sqrt{e} x_0)}{\left(\frac{x_0^2 (1-g)}{4}\right)^{1/4} (f_{11}f_{22} + f_{12}f_{21}) + i\sqrt{e} \left(\frac{x_0\sqrt{1-g}}{2} f_{12}f_{22} - \frac{1}{e} f_{11}f_{21}\right)},$$

where we use notations

$$f_{ij} = \sqrt{\frac{2}{x_0}} \left((1-g)^{-1/4} \bar{y}_{ci} \bar{y}'_{sj} - g^{-1/4} \bar{y}_{sj} \bar{y}'_{ci} \right), \quad i=1, 2, \quad j=1, 2,$$

$$\bar{y}_{ci} = y_{ci}(\bar{z}_c), \quad \bar{y}'_{ci} = \frac{dy_{ci}(\bar{z}_c)}{d\bar{z}_c}, \quad \bar{z}_c = z_c(gx_0) = \sqrt{2x_0} g^{3/4},$$

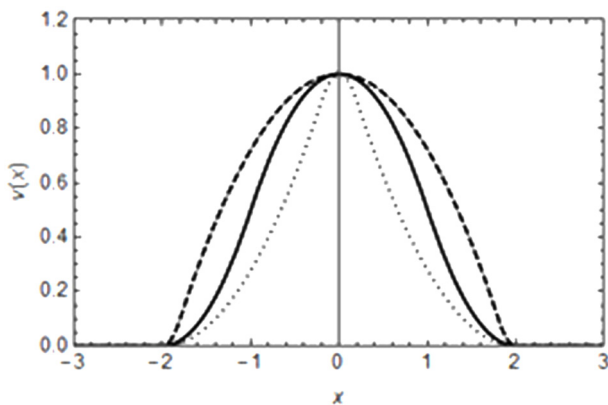


Fig. 1. The scaled potential $v(x)$ for different values of g

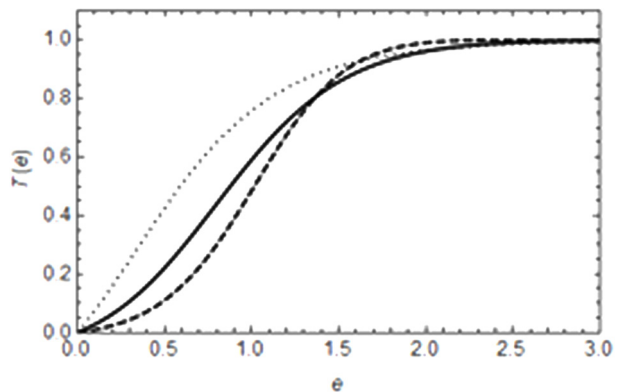


Fig. 2. Dependence of T on e for $x_0 = 2$

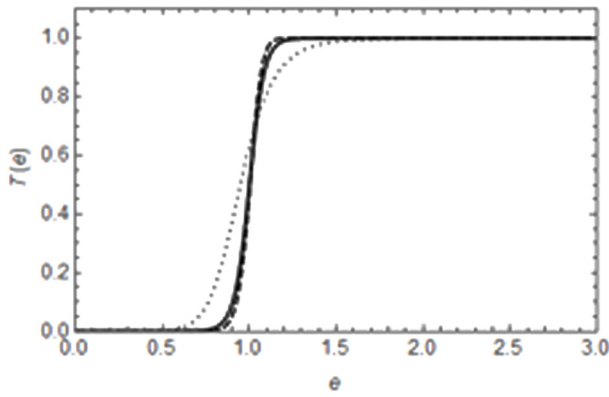


Fig. 3. Dependence of T on e for $x_0 = 10$

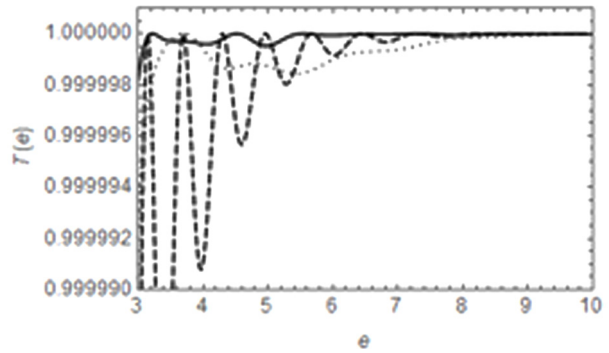


Fig. 4. Dependence of T on large e for $x_0 = 10$

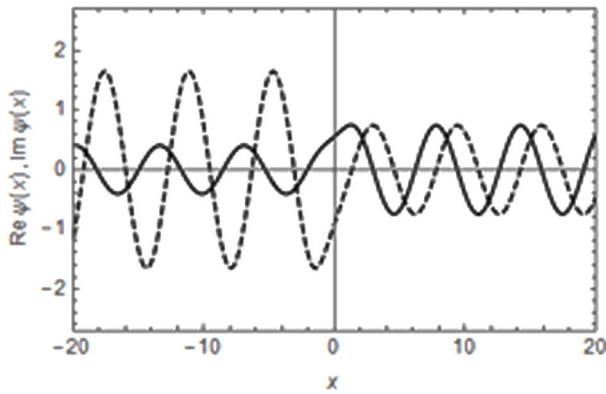


Fig. 5. Wave function for $x_0 = 2$

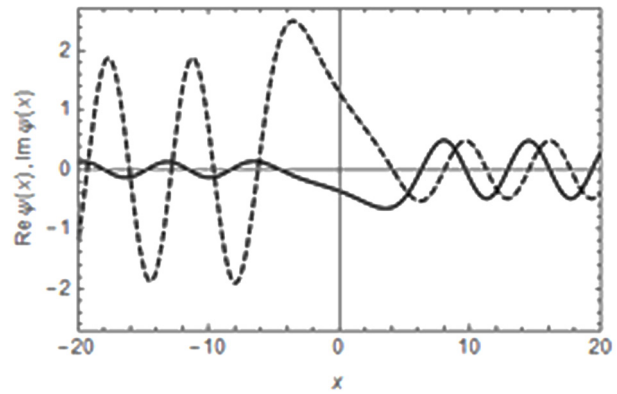


Fig. 6. Wave function for $x_0 = 10$

$$\bar{y}_{sj} = y_{sj}(\bar{z}_s), \quad \bar{y}'_{sj} = \frac{dy_{sj}(\bar{z}_s)}{d\bar{z}_s}, \quad \bar{z}_s = z_s(gx_0) = -\sqrt{2x_0}(1-g)^{3/4}.$$

The square of the absolute value of A_8 is the transmission coefficient T for the proposed barrier (3). The final exact expression is

$$T = |A_8|^2 = \frac{1}{1 + \frac{ex_0\sqrt{g}}{2} \left(\frac{x_0\sqrt{1-g}}{2} f_{12}f_{22} + \frac{1}{e} f_{11}f_{21} \right)^2}.$$

Graphic illustrations. The dependence of the transmission coefficient T on a scaled energy e is given in fig. 2 for $x_0 = 2$ and in fig. 3 for $x_0 = 10$ at different values of g . It should be noted that T can be equal to 1 at selected values of e for $e > 1$ (or $E > V_0$). This property is demonstrated in fig. 4 for $x_0 = 10$. For example, $T = 1$ at $e = 1.83062, 2.48069, 3.22345, 4.51937$ for $1 < e < 5$ if $g = 0.5$ and $x_0 = 10$.

At last, the real (solid lines) and the imaginary (dashed lines) components of wave functions are represented in fig. 5 for $x_0 = 2$ and in fig. 6 for $x_0 = 10$ at $e = 0.95$ and $g = 0.5$.

Conclusion. The proposed parabolic potential extends a short list of exactly solvable models that describe tunneling through barriers. The variable shape of considered barrier gives the wide possibilities to simulate the tunneling phenomena. In the present paper, we examined a symmetric potential but it is not hard to construct an asymmetric smooth parabolic potential. In addition to the case of a single barrier it will be desirable to investigate the system of the several barriers.

References

1. Razavy M. *Quantum Theory of Tunneling*. Singapore, World Scientific, 2003. 549 p. doi: 10.1142/9789812564887.
2. Kemble E. C. A contribution to the theory of the B.W.K. method. *Physical Review*, 1935, vol. 48, no. 6, pp. 549–561. doi: 10.1103/physrev.48.549.
3. Biswas D., Kumar V. Improved transfer matrix methods for calculating quantum transmission-coefficient. *Physical Review E*, 2014, vol. 90, no. 1, pp. 013301(7). doi:10.1103/physreve.90.013301.
4. Bell R. D. Quantum mechanical effects in reactions involving hydrogen. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1935, vol. 148, no. 864, pp. 241–250.
5. Zhangs A., Cao Z., Shen Q., Dou X., Chen Y. Tunnelling coefficients across an arbitrary potential barrier. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 2000, vol. 33, no. 30, pp. 5449–5456. doi:10.1088/0305-4470/33/30/313.
6. Merzbacher E. *Quantum Mechanics*. New York, John Willey and Sons Inc., 1998. 621 p.
7. Jelic V., Marsiglio F. The double-well potential in quantum mechanics: a simple, numerically exact formulation. *European Journal of Physics*, 2012, vol. 33, no. 6, pp. 1651–1666. doi:10.1088/0143-0807/33/6/1651.
8. Abramovitz M., Stegun I. A. (eds). *Handbook of Mathematical Functions*. New York, Dover, 1970. 1060 p.

Information about the author

Kudryashov Vladimir Viktorovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Deputy Head of the Laboratory, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kudryash@dragon.bas-net.by.

Baran Aleksandr Valer'evich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.baran@dragon.bas-net.by.

For citation

Kudryashov V. V., Baran A. V. Tunneling through a smooth parabolic barrier of finite height. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 43–47.

Информация об авторах

Кудряшов Владимир Викторович – канд. физ.-мат. наук, заместитель заведующего лабораторией, Институт физики им. Б. И. Степанова (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kudryash@dragon.bas-net.by.

Баран Александр Валерьевич – канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, Институт физики им. Б. И. Степанова (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.baran@dragon.bas-net.by.

Для цитирования

Кудряшов, В. В. Туннелирование через гладкий параболический барьер конечной высоты / В. В. Кудряшов, А. В. Баран // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 43–47.

А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь*

**ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСЕЙ
НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ДВУМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ
MoS₂, MoSe₂, WS₂ И WSe₂**

(Представлено академиком В. А. Лабунным)

Исследованы возможности регулирования ширины запрещённой зоны у двумерных дихалькогенидов тугоплавких металлов MoS₂, MoSe₂, WS₂ и WSe₂ за счёт примесных атомов или вакансий. Рассмотрены случаи, когда атом кислорода замещает атом халькогена либо адсорбирован на поверхности. Замещающая примесь приводит к незначительному увеличению ширины запрещённой зоны, адсорбция атомов кислорода – к её уменьшению относительно нелегированного материала. Вакансия на месте атома халькогена приводит к изменению дисперсии зон и появлению дополнительных энергетических уровней.

Ключевые слова: двумерные кристаллы, монослой, электронная структура, примесь, адсорбция, вакансия.

A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

**INFLUENCE OF VACANCY DEFECTS AND IMPURITIES ON THE ELECTRONIC STRUCTURE
OF TWO-DIMENSIONAL CRYSTALS OF MoS₂, MoSe₂, WS₂ AND WSe₂**

(Communicated by Academician V. A. Labunov)

The possibility of band gap engineering by means of impurities or vacancies is investigated in two-dimensional dichalcogenide crystals of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. Oxygen impurity atoms are considered to substitute chalcogen atoms or to adsorb at the surface of the crystal. The atom substitution leads to a slight increase in the energy band gap, while the adsorption of oxygen atoms at the surface decreases the gap relative to the unalloyed material. A vacancy in the position of the chalcogen atom leads to the change in the band dispersion and the appearance of additional energy levels.

Keywords: two-dimensional crystals, monolayer, electronic structure, impurity, adsorption, vacancy.

Введение. Двумерные кристаллы дихалькогенидов тугоплавких металлов (ДТМ) относятся к молекулярным кристаллам, связь между слоями которых осуществляется за счёт сил Ван-дер-Ваальса [1]. Полупроводниковые двумерные дихалькогениды, в частности MoS₂, MoSe₂, WS₂ и WSe₂, представляются перспективными материалами для применения в различных электронных приборах: полевых транзисторах [2], логических схемах [3], фототранзисторах [4–7]. Моделирование их электронных свойств позволяет оценить роль в них вакансий либо примесей, что не всегда достижимо экспериментальным путём. В данной работе рассмотрено влияние атомов кислорода, адсорбированных на поверхности двумерного кристалла или замещающих атом халькогена, а также влияние вакансии по атому халькогена на электронную структуру дихалькогенидов MoS₂, MoSe₂, WS₂ и WSe₂. Подобные ситуации могут иметь место при экспериментальном формировании двумерных кристаллов и полупроводниковых приборов на их основе.

Материалы и методы исследования. Расчёт полной энергии рассматриваемых систем и их структурную оптимизацию выполняли в рамках теории функционала электронной плотности в приближении локальной плотности [8] с использованием потенциала PAW (Projector-augmented wave) [9], реализованного в программном пакете VASP (Vienna ab initio simulation package) [10]. В ходе расчёта 4*p*-(5*p*)-электроны Mo(W) учитывались как валентные. Для исключения из рассмотрения влияния сил Ван-дер-Ваальса все расчёты выполняли для одного слоя материала мономолекулярной толщины (монослоя). Отсутствие взаимодействия между слоями достигалось за

счёт размещения между ними слоя вакуума толщиной 21 Å. Параметр ENCUT имел значение 520 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна в обратном пространстве осуществляли по сетке, состоящей из $16 \times 16 \times 1$ точек, с центром в точке Г. Моделируемая сверхъчейка имела трансляционную симметрию $3 \times 3 \times 1$.

При исследовании влияния примеси кислорода на электронную структуру рассматриваемых соединений один атом серы (селена) из верхнего монослоя заменяли на один атом кислорода, в случае поверхностной адсорбции атом кислорода располагали над атомом халькогена в верхнем монослое кристалла. Для моделирования роли вакансии один атом халькогена убирали из верхнего монослоя.

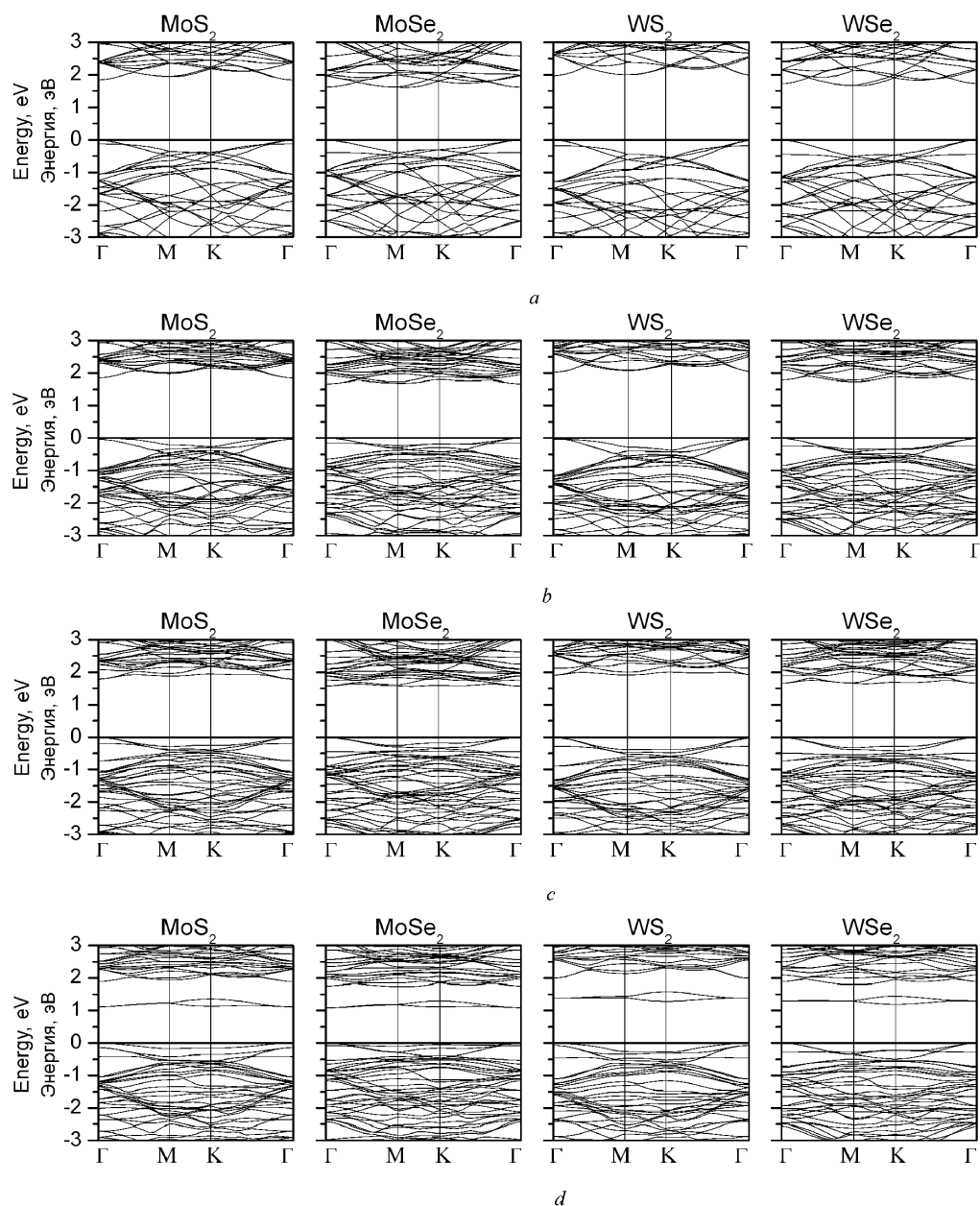


Рис. 1. Электронные зонные структуры двумерных кристаллов дихалькогенидов тугоплавких металлов для однослойной ячейки $3 \times 3 \times 1$: *a* – нелегированные материалы, *b* – для случая легирования кислородом, *c* – для случая адсорбции атома кислорода над атомом S(Se), *d* – для случая вакансии на месте атома S(Se). Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Fig. 1. Electronic band structures of two-dimensional dichalcogenide crystals of refractory metals for the $3 \times 3 \times 1$ one-layer cell: *a*) unalloyed materials; *b*) oxygen doping; *c*) adsorption of the oxygen atom over the S(Se) atom; *d*) vacancies at the S(Se) place. Zero on the energy scale corresponds to the maximum of the valence band

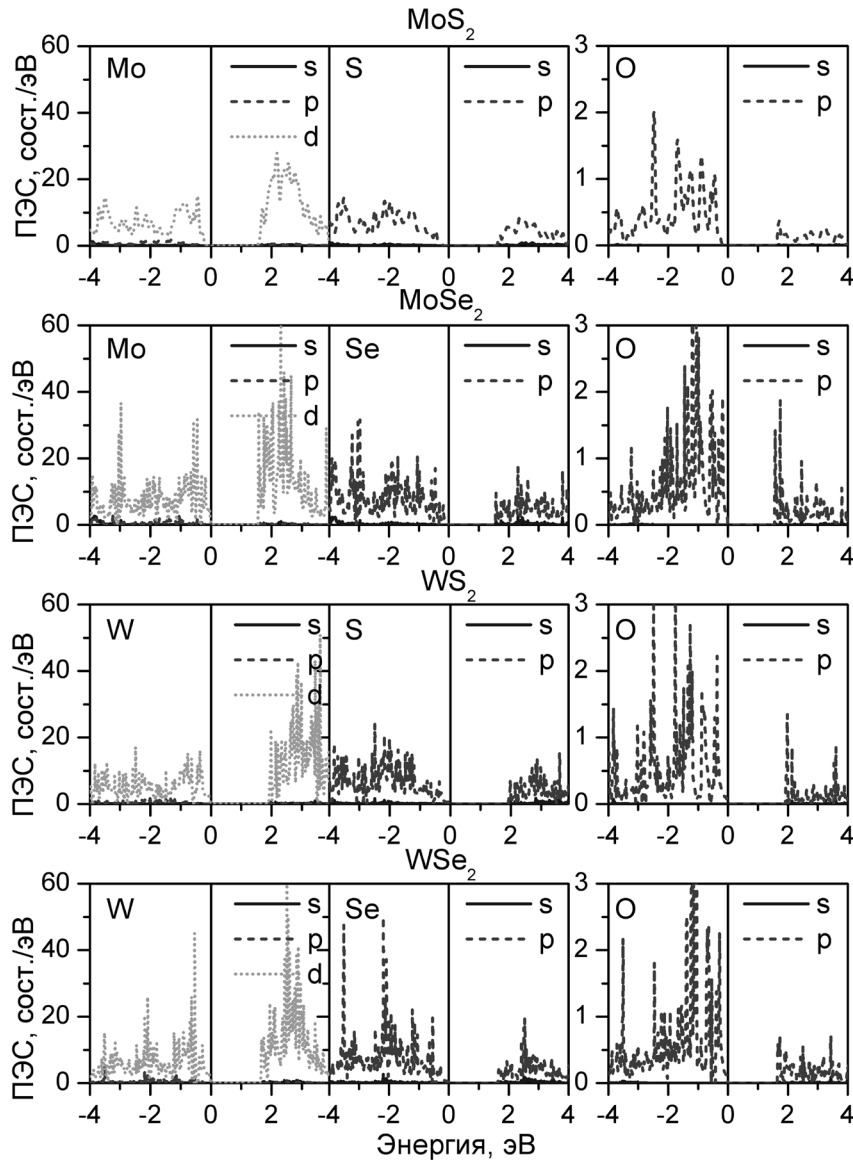


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний в однослойных двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов для ячейки $3 \times 3 \times 1$ с атомом кислорода, адсорбированным над атомом S(Se). Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны. Амплитуда ПЭС для атомов кислорода в 20 раз меньше

Fig. 2. Partial densities of the electronic states of one-layer two-dimensional dichalcogenide crystals of refractory metals for the $3 \times 3 \times 1$ cell with oxygen atom adsorbed over the S(Se) atom. Zero on the energy scale corresponds to the maximum of the valence band. The amplitude of partial electron states for the oxygen atom is 20 times less

Результаты и их обсуждение. В результате структурной оптимизации установлено, что кристаллическая решётка легированных кислородом дихалькогенидов остаётся практически без изменений. Атом кислорода сохраняет положение в плоскости замещаемого атома халькогена, но смещается ближе к соседнему атому металла в направлении, перпендикулярном плоскости решётки, поскольку межатомное расстояние металл–кислород меньше, чем расстояние металл–халькоген. Параметр решётки a в плоскости легированных кислородом дихалькогенидов практически совпадает с аналогичным параметром решетки нелегированного материала.

Энергетические электронные зонные структуры материалов, легированных кислородом из расчёта один атом кислорода на ячейку $3 \times 3 \times 1$, по сравнению со структурами нелегированных материалов (рис. 1, a, b) свидетельствуют о незначительном увеличении зазора у кислородсодержащих соединений. Также наблюдается превращение непрямозонного MoSe_2 в прямозонный полупроводник. Значения ширины запрещённой зоны соединений, легированных кислородом, выглядят следующим

образом: MoS_2 – 1,85 эВ (прямой переход), MoSe_2 – 1,66 эВ (прямой переход), WS_2 – 2,01 эВ (прямой переход) и WSe_2 – 1,72 эВ (непрямой переход, расположен между точками Γ и M).

Анализ полных и парциальных плотностей электронных состояний (ПЭС) для всех случаев замещения атома халькогена атомом кислорода показал, что состояния кислорода не дают заметного вклада в них, изменяя в основном расположение основных пиков. Во всех рассмотренных случаях электронные состояния вблизи уровня Ферми сформированы, главным образом, $4d$ электронами Mo(W) и $3p$ электронами S(Se) , как и в нелегированных соединениях. Поэтому ПЭС легированных кислородом дихалькогенидов здесь не приводятся. Зоны, обусловленные атомами кислорода, в основном сформированы $2p$ -состояниями кислорода, но они расположены далеко от области запрещённой зоны и их вклад незначителен.

Изменения в поведении электронных зон, наблюдающиеся при увеличении количества трансляционных ячеек, могут быть объяснены свёрткой зоны Бриллюэна для гексагональной решётки. Тем не менее, замещение кислорода атомами серы/селена не изменяет дисперсию зон вблизи уровня Ферми, особенно в экстремумах зон. Таким образом, можно ожидать, что эффективные массы носителей заряда в точках Γ и K , которые имеют решающее значение для транспортных свойств материала, будут практически такими же, как и для нелегированного материала.

Помимо случаев легирования кислородом были рассмотрены варианты адсорбции атомов кислорода на поверхности двумерных кристаллов ДТМ. Поскольку поверхность ДТМ может рассматриваться как однородная, существуют два возможных варианта расположения адсорбированных атомов кислорода: над одним из атомов серы/селена (в верхней позиции), и в центре шестиугольника, образованного атомами исследуемых соединений. Во втором случае структурная релаксация перемещает атом кислорода в междоузельную позицию между атомами молибдена (вольфрама). В результате расчётов установлено, что энергетически выгодным является первый вариант (расположение атома O над атомом S/Se). Обнаружено, что при адсорбции атомов кислорода на поверхности ДТМ ширина запрещённой зоны в них уменьшается и имеет следующие значения: MoS_2 – 1,78 эВ (прямой), MoSe_2 – 1,55 эВ (непрямой, имеет место между точкой Γ и точкой в направлении $M-K$), WS_2 – 1,90 эВ (прямой) и WSe_2 – 1,63 эВ (непрямой, расположен между точкой Γ и точкой в направлении $M-K$) (рис. 1, с). Изменения в энергетических зонных структурах в случае расположения атомов кислорода над атомами S или Se незначительны и обусловле-

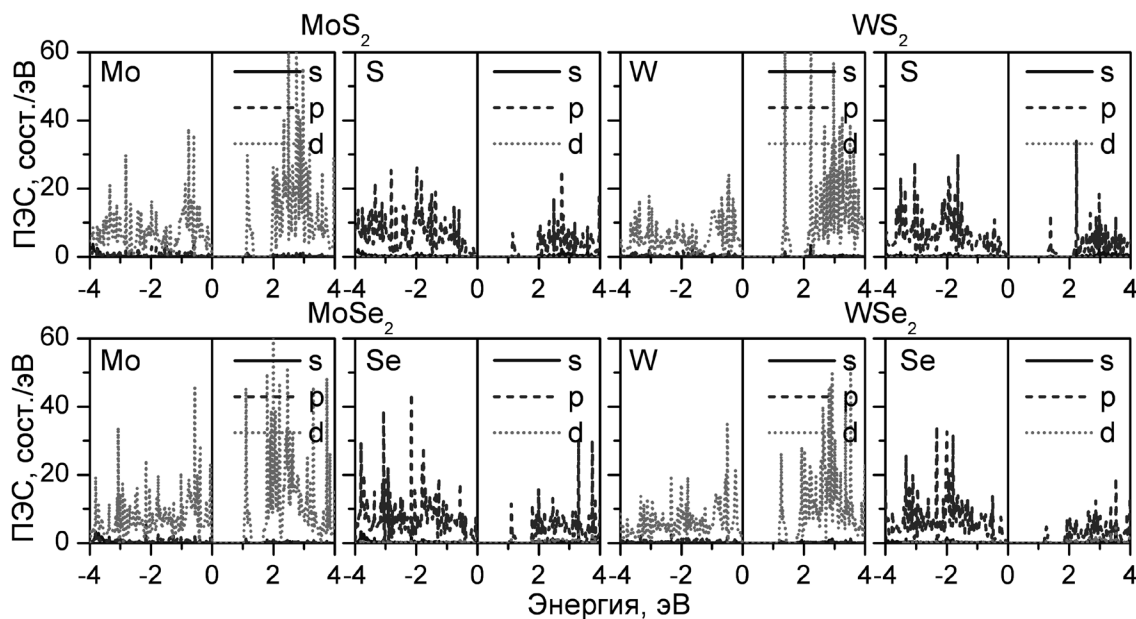


Рис. 3. Парциальные плотности электронных состояний в однослойных двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов для ячейки $3 \times 3 \times 1$ с одной вакансией на месте атома $S(Se)$. Ноль на шкале энергий соответствует максимуму валентной зоны

Fig. 3. Partial densities of the electronic states of one-layer two-dimensional dichalcogenide crystals of refractory metals for the $3 \times 3 \times 1$ cell with one vacancy at the $S(Se)$ place. Zero on the energy scale corresponds to the maximum of the valence band

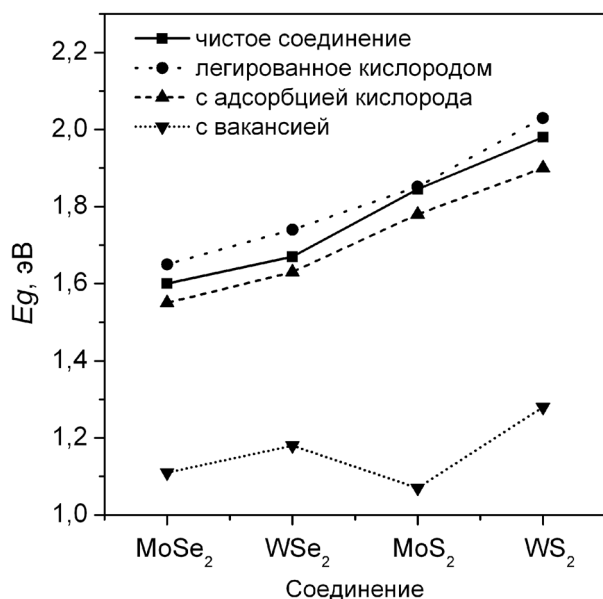


Рис. 4. Ширина запрещённой зоны в двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов в зависимости от наличия в них вакансий и атомов кислорода

Fig. 4. The band gap values in the two-dimensional dichalcogenide crystals of refractory metals as a function of the presence of vacancies and oxygen atoms in it

ширины запрещённой зоны в двумерных кристаллах ДТМ в зависимости от наличия вакансий и атомов кислорода в материале представлены на рис. 4.

Закключение. Проведенное методами из первых принципов моделирование электронной зонной структуры двумерных кристаллов MoS₂, WS₂, MoSe₂ и WSe позволило установить закономерности изменений в их электронном спектре при замещении атома халькогена атомом кислорода, адсорбции атома кислорода, а также наличии вакансии по атому халькогена.

Замещение атомов халькогена атомами кислорода не нарушает стабильности кристаллической структуры, приводя к некоторому увеличению ширины запрещённой зоны и подтверждая возможность образования легированных кислородом соединений. Адсорбция атомов кислорода на поверхности незначительно уменьшает энергетический зазор относительно нелегированного материала.

Образование вакансии на месте атома халькогена в двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов приводит к изменению дисперсии электронных энергетических зон и появлению дополнительных энергетических уровней в запрещённой зоне, определяемых *d*-состояниями соседних к вакансиям атомов металла и *p*-состояниями атомов халькогена, что может быть использовано для модификации транспортных свойств и характеристик полевых транзисторов на основе таких соединений.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф15Ф-003).

ны влиянием *2p*-состояний кислорода, появляющихся преимущественно в валентной зоне.

В парциальных ПЭС в случае адсорбции кислорода (рис. 2) наблюдаются некоторые изменения в расположении основных пиков. Тем не менее, вклад кислорода не существен. Вблизи области энергетического зазора расположены только *2p*-состояния (амплитуда ПЭС отмасштабирована для удобства сравнения).

Показанные на рис. 1, *d* зонные спектры ДТМ с одной вакансией по атому халькогена в ячейке свидетельствуют о возникновении в запрещённой зоне новых уровней, обусловленных дефектными состояниями, в то время как остальная часть зон сохраняет практически ту же дисперсию, за исключением верхней валентной зоны. Из анализа ПЭС (рис. 3) следует, что эти уровни сформированы в основном *4d*-(*5d*-)состояниями атомов Mo(W) вместе с *3p*-(*4p*-)состояниями атомов S(Se), как уже сообщалось в [11]. Выявлено, что только атомы, соседствующие с вакансией серы (селена), образуют такие дополнительные зоны.

Обобщённые закономерности изменения

Acknowledgement. The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Project Ф15Ф-003).

Список использованных источников

1. Китайгородский, А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
2. Single-layer MoS₂ transistors / B. Radisavljevic [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2011. – Vol. 6. – P. 147–150.
3. Radisavljevic, B. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS₂ / B. Radisavljevic, M. B. Whitwick, A. Kis // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 9934–9938.
4. Single-layer MoS₂ phototransistors / Z. Yin [et al.] // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6 (1). – P. 74–80. doi: 10.1021/nn2024557.
5. Electrical characterization of back-gated bi-layer MoS₂ field-effect transistors and the effect of ambient on their performances / H. Qiu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100. – P. 123104 (1–3). doi.org/10.1063/1.3696045.

6. Кривошеева, А. В. Перспективные полупроводниковые соединения и наноструктуры для оптоэлектроники, фотовольтаики и спинтроники / А. В. Кривошеева // Докл. БГУИР. – 2016. – № 3 (97). – С. 12–17.
7. Electronic and dynamical properties of bulk and layered MoS₂ / A. V. Krivosheeva [et al.] // Докл. БГУИР. – 2014. – № 5 (83). – С. 34–37.
8. Ceperley, D. M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Phys. Rev. Lett. – 1980. – Vol. 45. – P. 566–569.
9. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, N 18. – P. 3865–3868.
10. Kresse, G. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, N 16. – P. 11169–11186.
11. Kadantsev, E. S. Electronic structure of a single MoS₂ monolayer / E. S. Kadantsev, P. Hawrylak // Solid State Commun. – 2012. – Vol. 152. – P. 909–913.

References

1. Kitaigorodskii A. I. *Molecular crystals*. Moscow, Nauka, 1971. 424 p. (in Russian)
2. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 2011, vol. 6, pp. 147–150. doi:10.1038/nnano.2010.279.
3. Radisavljevic B., Whitwick M. B., Kis A. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS₂. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, no. 12, pp. 9934–9938. doi:10.1021/nn203715c.
4. Yin Z., Hai L., Hong L., Lin J., Yumeng S., Yinghui S., Gang L., Qing Z., Xiaodong C., Hua Z.. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no. 1, pp. 74–80. doi: 10.1021/nn2024557.
5. Qiu H., Pan L., Yao Z., Li J., Shi Y., Wang X. Electrical characterization of back-gated bi-layer MoS₂ field-effect transistors and the effect of ambient on their performances. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, no. 12, pp. 123104 (1–3). doi:10.1063/1.3696045.
6. Krivosheeva A. V. Prospective semiconducting compounds and nanostructures for optoelectronics, photovoltaics and spintronics. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki* [Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radio Electronics], 2016, no. 3 (97), pp. 12–17 (in Russian).
7. Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E., Lazzari J.-L. Electronic and dynamical properties of bulk and layered MoS₂. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki* [Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radio Electronics], 2014, no. 5 (83), pp. 34–37 (in Russian).
8. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 1980, vol. 45, no. 7, pp. 566–569. doi: 10.1103/physrevlett.45.566.
9. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. doi:10.1103/physrevlett.77.3865.
10. Kresse G., Furthmüller J. Efficient interactive schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186. doi: 10.1103/physrevb.54.11169.
11. Kadantsev E. S., Hawrylak P. Electronic structure of a single MoS₂ monolayer. *Solid State Communications*, 2012, vol. 152, no. 10, pp. 909–913. doi:10.1016/j.ssc.2012.02.005.

Информация об авторах

Кривошеева Анна Владимировна – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna@nano.bsuir.edu.by.

Шапошников Виктор Львович – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: victor.shaposhnikov@gmail.com.

Борисенко Виктор Евгеньевич – д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: borisenko@bsuir.by.

Для цитирования

Кривошеева, А. В. Влияние вакансионных дефектов и примесей на электронную структуру двумерных кристаллов MoS₂, MoSe₂, WS₂ и WSe₂ / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, В. Е. Борисенко // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 48–53.

Information about the author

Krivosheeva Anna Vladimirovna – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Browka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna@nano.bsuir.edu.by.

Shaposhnikov Victor Lvovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Browka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: victor.shaposhnikov@gmail.com.

Borisenko Victor Evgenyevich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Browka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: borisenko@bsuir.by.

For citation

Krivosheeva A. V., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E. Influence of vacancy defects and impurities on the electronic structure of two-dimensional crystals of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 48–53. (in Russian).

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 544.77:577.115+57.084.1

Поступило в редакцию 05.09.2016

Received 05.09.2016

**Е. И. Дубатовка¹, академик В. Е. Агабеков¹, И. Л. Лутик²,
О. Н. Яцевич², И. Э. Адзерихо²**

¹*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*
²*Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск, Республика Беларусь*

**ВЛИЯНИЕ ЛИПОСОМАЛЬНОЙ ФОРМЫ СТРЕПТОКИНАЗЫ
НА ОБРАЗОВАНИЕ Д-ДИМЕРОВ**

Получены липосомы со стрептокиназой с размерами ~60 нм, представляющие собой смесь, состоящую из свободного (66,3 %) и связанного (23,7 %) препарата. На основании анализа кинетики образования Д-димеров в плазме крови собак установлено, что липосомальная форма стрептокиназы обладает пролонгированным эффектом в течение 180 мин.

Ключевые слова: липосомы, везикулы, лиофилизация, стрептокиназа, Д-димеры, фибринолиз.

K. I. Dubatouka¹, Academician V. E. Agabekov¹, I. L. Lutsik², V. N. Yatsevich², I. E. Adzerikho²

¹*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*
²*Belarussian Medical Academy of Postgraduate Education, Minsk, Republic of Belarus*

EFFECT OF LIPOSOMAL STREPTOKINASE ON THE D-DIMERS FORMATION

Liposomal streptokinase (a mixture of free (66.3 %) and entrapped (23.7 %) drug) with a diameter of ~60 nm was prepared. The analysis of the D-dimers formation kinetics in the dog's blood plasma showed that the liposomal streptokinase had a prolonged effect up to 180 minutes.

Keywords: liposomes, vesicles, lyophilization, streptokinase, D-dimers, fibrinolysis.

Введение. Липосомы представляют собой замкнутые сферические частицы (везикулы), содержание которых ограничено числом липидов, сходным по строению и свойствам с биологической мембраной [1; 2]. Для практического применения важна их способность включать в себя и удерживать вещества различной природы. Введение биологически активных веществ в везикулы может значительно повысить их терапевтическую эффективность, поскольку действующее вещество, находящееся внутри, защищено мембраной от действия неблагоприятных факторов, и в то же время не позволяет токсичному соединению превысить допустимую концентрацию в биологических жидкостях организма. Липосома в данном случае выполняет роль контейнера, из которого препарат высвобождается постепенно, в нужных дозах и в течение требуемого промежутка времени [3]. Актуальной задачей является определение размера, заряда липосом, степени включения, поскольку они оказывают влияние на свойства препарата, его биодоступность и активность.

Одним из перспективных направлений повышения медикаментозного тромболитического действия является использование липосом, нагруженных тромболитическим препаратом [4]. В исследованиях *in vivo* установлено, что внутривенное введение липосомальной формы стрептокиназы (СТК) в остром эксперименте у собак приводит к достоверному превышению степени свободного прохода тромбированной артерии в сравнении с традиционной лекарственной формой препарата (инъекционным раствором) через 2 ч наблюдения [5]. При этом морфометрический анализ по-

зволил оценить конечные результаты эффективности тромболиза без дифференцированного анализа вклада фибринолитического компонента в общую тромболитическую активность препарата. Динамика уровня Д-димера (специфического продукта расщепления поперечно-сшитого фибрина) в крови отражает процесс образования и разрушения уже имеющегося тромба [6]. Предполагается, что увеличение уровня Д-димера можно использовать для определения эффективности проведенного тромболиза [7]. В связи с этим изучение динамики фибринолиза тромбированной артерии при использовании липосомальной формы СТК путем оценки изменения во времени концентрации Д-димеров плазмы крови весьма актуально.

Цель работы – получить липосомальную форму стрептокиназы и изучить ее влияние на кинетику образования Д-димеров *in vivo*.

Материалы и методы исследования. В работе использовали препарат «Стрептокиназа» (Белмедпрепараты, Беларусь) в виде лиофилизированного порошка с активностью 750000 МЕ (лекарственная форма). Липосомы (Лип) получали методом гидратации липидной пленки [2]. Смесь яичного фосфатидилхолина (Sigma), холестерина (Acros Organics) и гексадециламина (Sigma) в хлороформе в мольном соотношении 2 : 1 : 0,1 упаривали на водяной бане (37 °С), используя роторный испаритель ИР-1М (РФ) до образования тонкой пленки липидов на стенках колбы с последующим досушиванием в течение 1 ч под вакуумом до полного удаления растворителя. Затем пленку гидратировали 40 мМ раствором глюкозы (х. ч.) на ультразвуковой ванне BANDELIN Sonorex (Германия) с частотой 35 кГц и полученный золь высушивали в лиофильной сушке FreeZone (Labcongo, США). После этого добавляли стрептокиназу из расчета 4200 ЕД/кг веса собаки, перемешивали, проводили 3 цикла замораживания–оттаивания (от –20 °С до +37 °С) и лиофилизировали.

Гидродинамический диаметр липосом определяли методом динамического рассеяния света, дзета-потенциал измеряли по их электрофоретической подвижности на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Форму и размеры липосом устанавливали также просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), используя JEM-100CX (Япония).

Содержание стрептокиназы в липосомах контролировали методом Бредфорда путем окрашивания белков при помощи Кумасси G-250 [8]. Концентрацию свободной СТК определяли в супернатанте после центрифугирования липосом при 15 тыс. об/мин, +4 °С в течение 30 мин на центрифуге Allegra 64R (Beckman Coulter, США).

Эксперименты *in vivo* проводили на 10 наркотизированных и зафиксированных беспородных самцах собак массой 12–13 кг с моделированным двухчасовым артериальным тромбозом в соответствии с «Правилами доклинической оценки безопасности фармакологических средств (GLP)». Животные были разделены на 2 группы (по 5 в каждой группе) в соответствии с вводимым препаратом. 1-й группе вводили липосомальную форму стрептокиназы, 2-й группе – лекарственную форму (инъекционный раствор) препарата. Инъекции препаратов в дозе 4200 ЕД/кг веса животного проводили в бедренную вену однократно в течение 1–2 мин в объеме 1 мл. Дополнительно проводили болюсное введение в зону тромба гепарина из расчета 50 ЕД/кг с последующей инфузией препарата в дозе 22 ЕД/(кг · ч) до момента окончания исследования. В качестве контроля использовали тромбированную артерию без введения препаратов. Наблюдение за животными и взятие крови проводилось в следующие временные интервалы: исходно, после формирования тромба, через 15, 30, 45, 60, 90, 120 и 180 мин после введения препаратов. Кровь для анализа забирали из бедренной вены с использованием шприц-пробирок Monovette, содержащих стандартное количество цитрата натрия. Определение концентрации Д-димеров проводили в цитратной плазме турбидиметрическим методом с использованием латексных частиц с иммобилизованными на их поверхности антителами против Д-димеров при помощи анализатора Hitachi 912 и реактивов PZ CORMAY S.A. (Польша).

Результаты и их обсуждение. В качестве контейнеров для водорастворимых препаратов чаще всего используются моноламеллярные липосомы, которые характеризуются наибольшей величиной соотношения внутреннего объема к поверхности. Липосомальную форму стрептокиназы Лип(СТК) получали гидратацией липидной пленки водным раствором глюкозы под действием ультразвука с последующей лиофилизацией и регидратацией раствором препарата. Полученные липосомы повторно лиофилизировали. Применение ультразвука позволило получить моноламел-

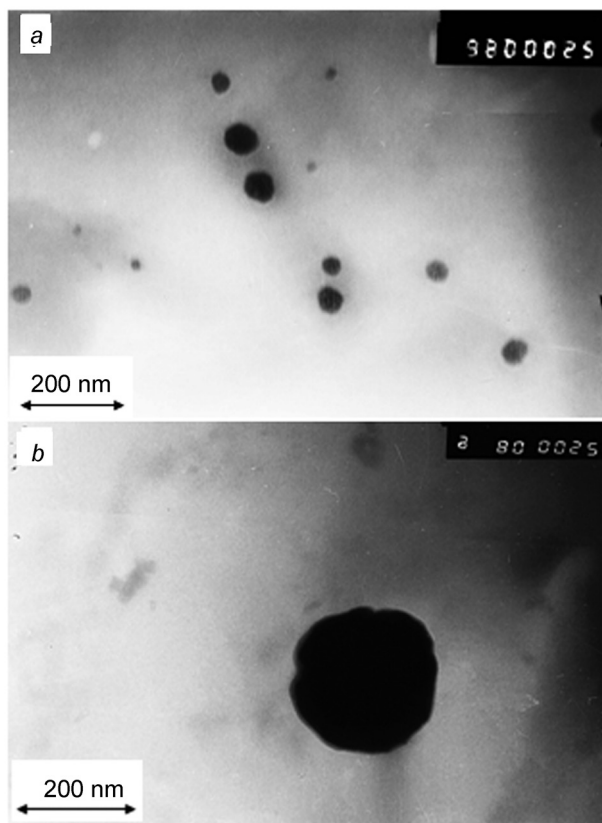


Рис. 1. ПЭМ изображения липосом (*a*, увеличение 72 тыс.) и липосомальной формы стрептокиназы (*b*, увеличение 80 тыс.)

Fig. 1. Transmission electron microscopy images of liposomes (*a*, $\times 72,000$ magnification) and the liposomal form of streptokinase (*b*, $\times 80,000$ magnification)

хранения при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение суток, 6 и 34 недель показал, что значения гидродинамического диаметра и дзета-потенциала за весь период наблюдения практически не изменяются (таблица). Это указывает на возможность длительного хранения липосом со стрептокиназой (34 недели).

Гидродинамический диаметр и дзета-потенциал лиофилизированных липосом со стрептокиназой при их хранении (температура $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Hydrodynamic diameter and the zeta potential of streptokinase-liophilized liposomes during their storage

Хранение после лиофилизации Storage after liophilization	Гидродинамический диаметр, нм Hydrodynamic diameter, nm	Дзета-потенциал, мВ Zeta potential, mV
1 сутки 1 day	$56,8 \pm 11,0$	$-18,2 \pm 0,8$
6 недель 6 weeks	$61,2 \pm 9,0$	$-19,7 \pm 2,0$
34 недели 34 weeks	$54,5 \pm 15,0$	$-21,8 \pm 0,7$

Методом Бредфорда установлено, что Лип(СТК) представляет собой смесь, состоящую из свободной (66,3 %) и связанной с липосомами (23,7 %) стрептокиназы. Благодаря этому становится возможным пролонгирование действия Лип(СТК) не только за счет медленного высвобождения препарата из липосом, но и проявления тромболитического эффекта свободной стрептокиназой на ранних стадиях.

Введение инъекционного раствора стрептокиназы и Лип(СТК) экспериментальным животным способствует фибринолизу, о чем свидетельствует увеличение концентрации Д-димеров

лярные липосомы (Лип) с размерами $21,0 \pm 5,0$ нм и дзета-потенциалом $32,4 \pm 2,0$ мВ, а глюкоза была использована в качестве криопротектора для предотвращения их слияния и укрупнения при замораживании и сушке. Лиофилизация и повторная гидратация приводят к незначительному увеличению размеров до $26,0 \pm 7,0$ нм и уменьшению значения дзета-потенциала до $26,6 \pm 1,0$ мВ.

После добавления стрептокиназы к лиофилизированным липосомам, проведения 3 циклов замораживания–оттаивания и повторной сушки размер полученных Лип(СТК) составляет $56,8 \pm 11,0$ нм, а значение дзета-потенциала уменьшается до $-18,2 \pm 0,8$ мВ. Увеличение гидродинамического диаметра липосом со СТК по сравнению с исходными Лип свидетельствует о ее включении в состав везикул. Изменение знака заряда Лип(СТК) на противоположный указывает на взаимодействие стрептокиназы с поверхностью липосом.

Размер Лип, оцененный методом ПЭМ, составляет 20,0–70,0 нм, а Лип(СТК) 220,0–260,0 нм (рис. 1), что больше по сравнению с данными, полученными методом динамического лазерного рассеяния света. По-видимому, это связано с деформацией и слиянием липосом при контакте с коллоидной пленкой в процессе приготовления образца для ПЭМ регистрации.

Сравнительный анализ липосом после их

в плазме крови (рис. 2). На кинетических кривых можно выделить 3 участка (0–45, 45–90, 90–180 мин), соответствующих различным скоростям образования продуктов распада фибрина. На первой стадии происходит медленный рост концентрации Д-димеров: для инъекционной формы стрептокиназы скорость их образования составляет $9 \cdot 10^{-3}$ мкг/(мл · мин), а в случае липосомальной формы – $6 \cdot 10^{-3}$ мкг/(мл · мин). Данное различие может быть связано с меньшим содержанием СТК в Лип(СТК). Для инъекционного раствора стрептокиназы на втором участке кривой во временном интервале 45–90 мин происходит увеличение скорости образования Д-димеров до $13 \cdot 10^{-3}$ мкг/(мл · мин), а их концентрация в плазме крови достигает максимального значения (1,9 мкг/мл). Дальнейшее уменьшение содержания Д-димеров до 1,5 мкг/мл к 180-й минуте, вероятно, связано с «истощением» фибринолитических свойств СТК. На промежуток времени 45–90 мин, по-видимому, приходится наибольшая активность СТК, причем для Лип(СТК) скорость образования Д-димеров выше, чем для инъекционной СТК, и составляет $15 \cdot 10^{-3}$ мкг/(мл · мин). Через 90 мин после введения Лип(СТК) отмечается дальнейший рост концентрации Д-димеров до 2,5 мкг/мл, что, возможно, связано с замедленным высвобождением связанной с липосомами стрептокиназы. Скорость образования продуктов распада фибрина на данном участке составила $6 \cdot 10^{-3}$ мкг/(мл · мин).

Таким образом, наибольшее накопление Д-димеров за счет проявления тромболитического эффекта стрептокиназой происходит в период с 45-й по 90-ю минуту после формирования тромба. Для липосомальной формы СТК наблюдали пролонгированный эффект в течение 180 мин, в то время как для инъекционной формы через 90 мин характерно уменьшение концентрации Д-димеров.

Заключение. Получены липосомы со стрептокиназой с размерами ~60 нм, представляющие собой смесь, состоящую из свободного (66,3 %) и связанного (23,7 %) препарата. На основании анализа кинетики образования Д-димеров в плазме крови собак установлено, что липосомальная форма стрептокиназы обладает пролонгированным эффектом в течение 180 мин.

Список использованных источников

1. Грегориадис, Г. Липосомы в биологических системах / Г. Грегориадис, А. Аллисон; под ред. Г. Грегориадиса, А. Аллисона. – М.: Медицина, 1983. – 383 с.
2. Walde, P. Enzymes inside lipid vesicles: preparation, reactivity and applications / P. Walde, S. Ichikawa // *Biomolecular Engineering*. – 2001. – N 18. – P. 143–177. doi:10.1016/s1389-0344(01)00088-0.
3. Тараховский, Ю. С. Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ / Ю. С. Тараховский. – М.: Изд-во ЛКИ, 2011. – 280 с.
4. Advanced drug delivery systems for antithrombotic agents / C. F. Greineder [et al.] // *Blood*. – 2013. – Vol. 122, N 9. – P. 1565–1575. doi:10.1182/blood-2013-03-453498.
5. Personal papers in history: papers from the 25th European students conference, Berlin, 17–20 Sept. 2014 / ed.: D. Matthias [et al.]. – Berlin: Charite, 2014. – 37 p.
6. Повышенный уровень Д-димера в плазме крови как маркер высокого риска артериальных тромбозов / Н. В. Фурман [и др.] // *Рациональная фармакотерапия в кардиологии*. – 2008. – № 4. – С. 80–84. doi:10.20996/1819-6446-2008-4-4-80-84.
7. Арутюнов, Г. П. Тенектеплаза. Первый опыт применения в Российской Федерации / Г. П. Арутюнов, А. В. Розанов // *Сердце*. – 2006. – № 5(6). – С. 284–286.
8. Справочник биохимика: пер. с англ. / Р. Досон [и др.]. – М.: Мир, 1991. – 544 с.

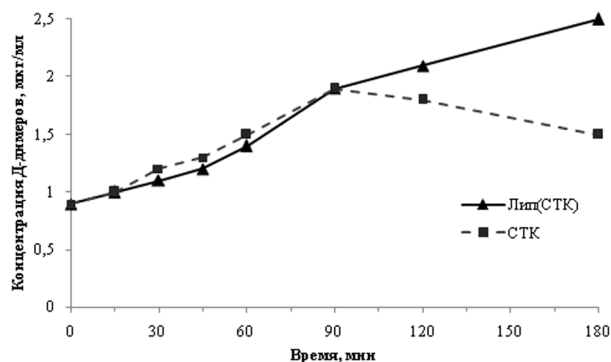


Рис. 2. Кинетические кривые образования Д-димеров (продуктов распада фибрина) в плазме крови после внутривенного введения липосомальной и инъекционной форм стрептокиназы собакам с моделированными артериальными тромбозами. Концентрация Д-димеров у группы контроля (тромбированная артерия) составила 0,9 мкг/мл

Fig. 2. Kinetic curves for the D-dimers formation (fibrin decay products) in blood plasma after the intravenous administration of streptokinase in liposomal and injection form into the modeled thrombosed artery. The concentration of D-dimers in the control group (thrombosed artery) was 0.9 mkg/ml

References

1. Gregoriadis G., Allisson A. *Liposomes in biological systems*. Moscow, Medicina, 1983. 383 p. (in Russian)
2. Walde P., Ichikawa S. Enzymes inside lipid vesicles: preparation, reactivity and applications. *Biomolecular Engineering*, 2001, no. 18, no. 4, pp. 143–177. doi:10.1016/s1389-0344(01)00088-0.
3. Tarakhovskii Yu. S. *Intelligent lipide nanocontainers in the targeted delivery of drugs*. Moscow, LKI Publ., 2011. 280 p. (in Russian)
4. Greineder C. F., Howard M. D., Carnemolla R., Cines D. B., Muzykantov V. R. Advanced drug delivery systems for antithrombotic agents. *Blood*, 2013, vol. 122, no. 9, pp. 1565–1575. doi:10.1182/blood-2013-03-453498.
5. *Personal papers in history: papers from the 25th European students conference, Berlin, 17–20 Sept. 2014*. Berlin, Charite, 2014. 37 p.
6. Furman N. V., Puchiniya N. F., Anisimova O. M., Dovgalevskii P. Ya. Increased plasma level of d-dimer as a marker of high arterial thrombosis risk. *Ratsional'naia Farmakoterapiia v Kardiologii* [Rational Pharmacotherapy in Cardiology], 2008, no. 4, pp. 80–84. doi:10.20996/1819-6446-2008-4-4-80-84. (in Russian)
7. Arutyunov G. P., Rozanov A. V. First experience of application in the Russian Federation. *Russian Heart Journal*, 2006, no. 5(6), pp. 284–286. (in Russian)
8. Doson R., E'liot D., Elliot U., Dzhons K. *Reference Biochemist*. Moscow, Mir Publ., 1991. 544 p. (in Russian)

Информация об авторах

Дубатовка Екатерина Ивановна – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: d_katerina@tut.by.

Агабеков Владимир Енокович – академик, д-р хим. наук, профессор, директор, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agabekov@ichnm.basnet.by.

Лутик Ирина Леонидовна – мл. науч. сотрудник, Белорусская медицинская академия последипломного образования (ул. П. Бровки, 3/3, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lutik-irinka@yandex.by.

Яцевич Ольга Николаевна – мл. науч. сотрудник, Белорусская медицинская академия последипломного образования (ул. П. Бровки, 3/3, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: o-n-y@yandex.ru.

Адзерихо Игорь Эдуардович – д-р мед. наук, профессор, Белорусская медицинская академия последипломного образования (ул. П. Бровки, 3/3, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: adzerikhoigor@mail.ru.

Для цитирования

Влияние липосомальной формы стрептокиназы на образование Д-димеров / Е. И. Дубатовка [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 54–58.

Information about the author

Dubatouka Katsiaryna Ivanawna – Junior researcher, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: d_katerina@tut.by.

Agabekov Vladimir Enokovich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agabekov@ichnm.basnet.by.

Lutsik Iryna Leanidawna – Junior researcher, Belarusian Medical Academy of Postgraduate Education (3/3, P. Browka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lutik-irinka@yandex.by.

Yatsevich Volha Mikalaewna – Junior researcher, Belarusian Medical Academy of Postgraduate Education (3/3, P. Browka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o-n-y@yandex.ru.

Adzerikho Ihar Eduardavich – D. Sc. (Medicine), Professor, Belarusian Medical Academy of Postgraduate Education (3/3, P. Browka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: adzerikhoigor@mail.ru.

For citation

Dubatouka K. I., Agabekov V. E., Lutsik I. L., Yatsevich V. N., Adzerikho I. E. Effect of liposomal streptokinase on D-dimers formation. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 54–58. (in Russian).

ISSN 0002–354X (print)

УДК 541.64:547.796.1:628.16.08

Поступило в редакцию 12.09.2016

Received 12.09.2016

**Ю. В. Григорьев¹, И. М. Григорьева¹, С. В. Войтехович¹,
академик О. А. Ивашкевич²**

*¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского
государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} И Pb^{2+} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННО ВЫПУСКАЕМОГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА

В данном сообщении представлены результаты исследования сорбционной активности тетразолсодержащих полимеров, полученных на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, в отношении ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из их разбавленных водных растворов. Установлено, что с повышением степени тетразолирования, а также удельной поверхности, сорбционная емкость изученных полимеров увеличивается. Показана возможность селективной сорбции ионов Cu^{2+} из растворов, содержащих одновременно Cu^{2+} и Co^{2+} . Регенерация сорбента по окончании ионообменной сорбции достигается путем его обработки разбавленными растворами HCl.

Ключевые слова: поливинилтетразол, сополимеры, сорбционная активность, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} .

Y. V. Grigoriev¹, I. M. Grigorieva¹, S. V. Voitekovich¹, Academician O. A. Ivashkevich²

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

SORPTION EXTRACTION OF Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} AND Pb^{2+} FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY TETRAZOLE POLYMERS BASED ON COMMERCIAL ACRYLONITRILE COPOLYMER

The sorption activity of tetrazole-based polymers prepared from commercial copolymer of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid was studied in relation to Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} in diluted aqueous solutions. It was found that the sorption capacity grew with increasing the tetrazolation ratio and the specific surface area of polymer. The possibility of selective sorption of Cu^{2+} in the presence of Co^{2+} was shown. The recovery of the sorbent after ion exchange sorption was achieved by treating with dilute hydrochloric acid.

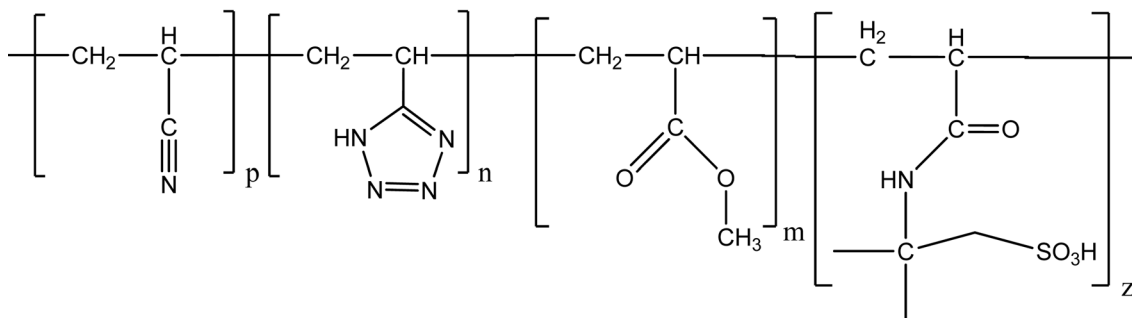
Keywords: polyvinyltetrazole, copolymers, sorption activity, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} .

Введение. В последние десятилетия отмечается повышенное внимание к вопросам экологии и, в частности, к процессам и технологиям очистки воды, поскольку загрязнение воды – одна из главных экологических проблем современного общества. Степень опасности сточных вод зависит от токсичности загрязняющих ее веществ [1; 2]. Такие примеси, как соли тяжелых и переходных металлов обуславливают, в частности, высокую токсичность сточных вод [3; 4]. Например, концентрация меди в сточных водах свыше 1,9 мг/л тормозит сбрасывание осадков на очистных сооружениях, 1,0 мг/л снижает эффективность очистки на 5 %, а 75 мг/л является залповым выбросом металла и представляет опасность для оборудования очистных сооружений [1]. Для очистки сточных вод, содержащих тяжелые и переходные металлы, основными физико-химическими методами считаются реагентные, мембранные, электрохимические, биохимические и сорбционные [1], среди которых сорбционное извлечение металлов из водных растворов отличается высокой эффективностью, отсутствием вторичных загрязнений и возможностью извлечения металлов практически до любых остаточных концентраций [1].

В связи с этим весьма актуальной задачей является расширение ассортимента сорбционных материалов, пригодных для извлечения переходных и тяжелых металлов из водных растворов.

Поскольку на немногочисленных примерах известно [5–8], что полимеры, в состав которых входят NH-незамещенные тетразольные группировки, проявляют сорбционную активность

в отношении ионов некоторых металлов, в рамках настоящей работы изучена возможность использования сополимеров 5-винилтетразола (СПВТ), полученных путем тетразолирования промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (93 : 6 : 1 мол. %) [9], используемого для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон», для извлечения ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из их разбавленных водных растворов.



Основная часть. Исследование процессов сорбции катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} проводили путем помещения точной навески тетразолсодержащего полимера в виде пленки известной площади и толщины (25–60 мкм), получаемой из растворов СПВТ различной концентрации в диметилформамиде, или мелкодисперсного порошка (дисперсность 40–60 мкм) в разбавленный (~0,005 М) раствор нитрата металла известной концентрации. Сорбция проводилась при комнатной температуре с периодическим отбором проб раствора и их количественным анализом на содержание катиона металла. Для подтверждения достоверности получаемых результатов по окончании процессов сорбции анализу на содержание металла подвергался также сорбент. Полученные аналитические данные имеют хорошую сходимость, что подтверждает их корректность.

Наиболее подробно процессы ионообменной сорбции катионов металлов синтезированными СПВТ в зависимости от различных факторов изучены на примере $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

В результате установлено, что сорбционная емкость СПВТ в отношении катиона Cu^{2+} увеличивается с повышением степени тетразолирования (СТ) используемого полимера (рис. 1), что свидетельствует об участии в ионообменной сорбции именно тетразолильных фрагментов, входящих в состав СПВТ.

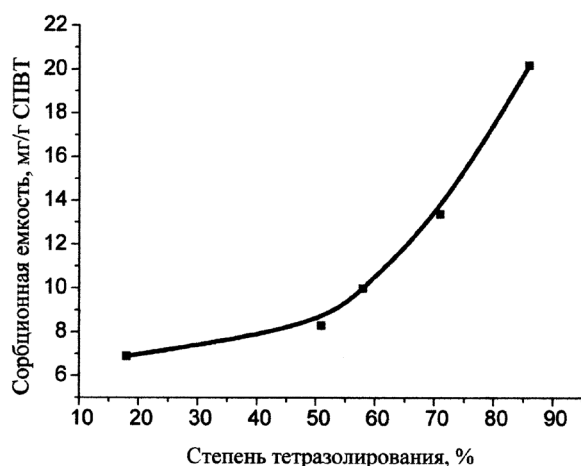


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости СПВТ по отношению к Cu^{2+} от степени тетразолирования (пленка толщиной 55 ± 10 % мкм; время сорбции 3 ч)

Fig. 1. The dependence of the sorption capacity of copolymer 5-vinyltetrazole in relation to Cu^{2+} on the tetrazolization (the film thickness is 55 ± 10 % μm , the sorption time is 3 hours)

Существенная зависимость сорбционной емкости СПВТ от площади поверхности используемого образца (рис. 2) свидетельствует о том, что для СПВТ наблюдается преимущественно поверхностная, а не объемная ионообменная сорбция Cu^{2+} . Так, порошок СПВТ, а также специально полученные из разбавленных растворов образцы пленок СПВТ с высокой удельной поверхностью в одинаковых условиях сорбируют в несколько раз больше Cu^{2+} , чем СПВТ в виде пленки, полученной из его более концентрированных растворов. В среднем 1 cm^2 пленки СПВТ сорбирует за 24 ч около $8 \cdot 10^{-5}$ г Cu^{2+} . В то же время тот факт, что для полного насыщения сорбента требуется достаточно длительное время, составляющее около 10 суток, свидетельствует о протекании в небольшой степени и процессов объемной сорбции.

В рамках настоящей работы нами также изучена сорбционная активность в отношении

Cu^{2+} химически модифицированных образцов СПВТ, полученных по разработанным ранее методикам [9] путем его *трет*-бутилирования и алкилирования бифункциональными алкилирующими агентами: дийодметаном и 2,5-диметилгександиолом. Предполагалось, что введение в структуру СПВТ объемной функциональной группы или его сшивка бифункциональными реагентами, приводящая к образованию сетчатых структур, позволит получить более «пористые» полимеры, для которых могли бы реализовываться процессы как поверхностной, так и объемной сорбции. Однако исследование сорбционной активности как частично *трет*-бутилированного СПВТ (степень *трет*-бутилирования 10 %), так и продуктов его взаимодействия с вышеназванными сшивающими агентами, в отношении ионов Cu^{2+} показало, что проведенная химическая модификация не только не приводит к увеличению сорбционной емкости получаемых полимеров по сравнению с исходным СПВТ, а несколько уменьшает ее, что связано, по-видимому, как с отсутствием «разрыхляющего» эффекта введенных функциональных группировок, так и с уменьшением количества сорбционно активных NH-незамещенных тетразолильных фрагментов в полученных полимерах.

Характер ионообменной сорбции ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из разбавленных растворов их нитратов изученным тетразолсодержащим полимером мало отличается от сорбционной активности в отношении ионов Cu^{2+} (рис. 3).

При изучении совместной сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} из разбавленного раствора нитратов этих металлов (рис. 4) неожиданно обнаружено, что в начале процесса СПВТ одновременно сорбирует ионы Cu^{2+} и Co^{2+} , однако со временем ионы Cu^{2+} практически полностью вытесняют ионы Co^{2+} , что по-

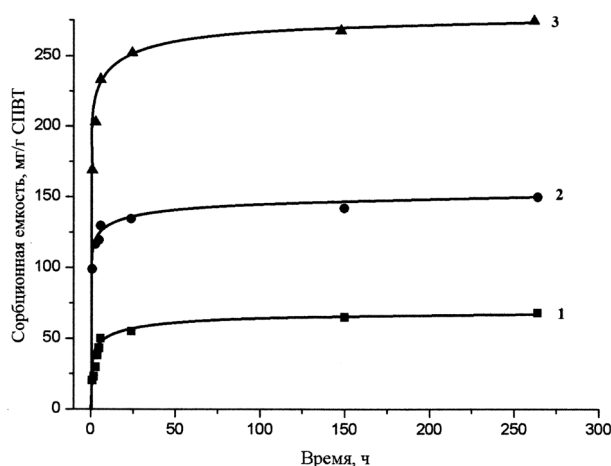


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости СПВТ в отношении Cu^{2+} от времени: 1 – пленка толщиной 55 ± 10 мкм, 2 – порошок дисперсностью 40–60 мкм, 3 – пленка толщиной 25 ± 10 мкм (СТ = 86 %)

Fig. 2. The time dependence of the sorption capacity of copolymer 5-vinyltetrazole in relation to Cu^{2+} : 1 – the film of a thickness of 55 ± 10 μm ; 2 – the powder with dispersion of 40–60 μm ; 3 – the film of a thickness of 25 ± 10 μm (the tetrazolation degree is 86 %)

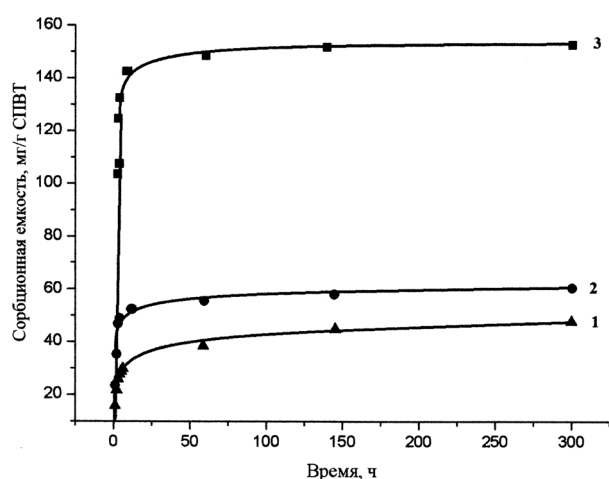


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости СПВТ от времени в отношении Co^{2+} (1), Ni^{2+} (2) и Pb^{2+} (3) (пленка толщиной 55 ± 10 мкм, СТ = 86 %)

Fig. 3. The time dependence of the sorption capacity of copolymer 5-vinyltetrazole in relation to Co^{2+} (1), Ni^{2+} (2) and Pb^{2+} (3) (the film thickness is 55 ± 10 μm , the tetrazolation degree is 86 %)

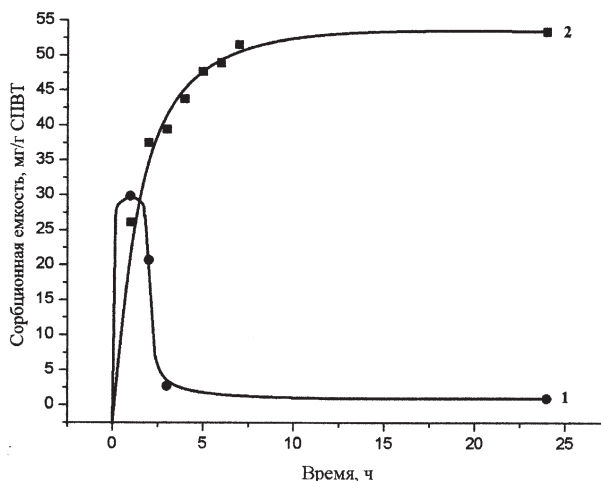


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости СПВТ от времени при совместной сорбции Co^{2+} (1) и Cu^{2+} (2) (пленка толщиной 55 ± 10 мкм, СТ = 86 %)

Fig. 4. The time dependence of the sorption capacity of copolymer 5-vinyltetrazole at simultaneous sorption of Co^{2+} (1) and Cu^{2+} (2) (the film thickness is 55 ± 10 μm , the tetrazolation degree is 86 %)

звolyает говорить о селективной сорбции ионов Cu^{2+} из растворов, одновременно содержащих Cu^{2+} и Co^{2+} .

При изучении возможностей десорбции сорбированных на СПВТ ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} установлено, что в воде процесс десорбции не происходит. Регенерация сорбента может быть достигнута путем его обработки растворами HCl .

Заключение. Установлено, что сорбционная емкость тетразолсодержащих полимеров, полученных на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты, в отношении ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из их разбавленных водных растворов увеличивается с повышением степени тетразолирования, а также удельной поверхности сорбента. Показана возможность селективной сорбции ионов Cu^{2+} из растворов, содержащих одновременно Cu^{2+} и Co^{2+} . Регенерация сорбента по окончании ионообменной сорбции достигается путем его обработки разбавленными растворами HCl .

Список использованных источников

1. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
2. Дьяченко, А. В. Разработка технических решений по уменьшению загрязнения окружающей среды гальваническим производством / А. В. Дьяченко, В. И. Ильин // Экология промышленного производства. – 2009. – № 3. – С. 47–49.
3. Боковикова, Т. Н. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод / Т. Н. Боковикова, Л. А. Марченко, А. С. Шабанов // Успехи современного естествознания. – 2001. – № 9. – С. 88–89.
4. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод / Г. Р. Бочкарев [и др.] // Цветные металлы. – 2008. – № 1. – С. 19–22.
5. Гапоник, П. Н. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства / П. Н. Гапоник, О. А. Ивашкевич // Вестн. БГУ. Сер. 2. – 2013. – № 1. – С. 3–28.
6. Copper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer / M. H. M. Alho [et al.] // Environment. Chem. Lett. – 2009. – Vol. 7, N 3. – P. 271–275. doi: 10.1007/s10311-008-0175-9.
7. Novel tetrazole-functionalized adsorbent from polyacrylonitrile fiber for heavy-metal ion adsorption / S. Yan [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – Vol. 125. – P. 382–389. doi: 10.1002/app.35641.
8. Сорбционное извлечение ртути из растворов (co)полимерами винилтетразолов / В. А. Круглова [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 506–512. doi:10.1134/s1070427211030281.
9. Григорьев, Ю. В. Синтез тетразолсодержащих полимеров на основе промышленно выпускаемого сополимера полиакрилонитрила / Ю. В. Григорьев, И. М. Григорьева, О. А. Ивашкевич // Докл. НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 6. – С. 67–72.

References

1. Klimov E. S., Buzaeva M. V. *Natural sorbents and complexons in sewage treatment*. Ulyanovsk, Ulyanovsk State Technical University Publ., 2011. 201 p. (in Russian)
2. D'yachenko A. V., Il'in V. I. Development of technical solutions on reduction of environmental pollution by galvanic production. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industrial production], 2009, no. 3, pp. 47–49. (in Russian)
3. Bokovikova T. N., Marchenko L. A., Shabanov A. S. Concentration and extraction of metals traces from natural water and wastewater. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniia* [Advances in modern natural sciences], 2001, no. 9, pp. 88–89. (in Russian)
4. Bochkarev G. R., Pushkareva G. I., Masliy A. I., Belobaba A. G. The combined technology of isolation of heavy metal ions from technogenic solutions and wastewater. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2008, no. 1, pp. 19–22. (in Russian)
5. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. Tetrazole-containing polymers: synthesis and properties. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2. Khimiia. Biologiia. Geografiia* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2. Chemistry. Biology. Geography], 2013, no. 1, pp. 3–28. (in Russian)
6. Alho M. H. M., Grassi D., Fernandez Girelli A., D'Accorso N. B. Copper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, vol. 7, no. 3, pp. 271–275. doi: 10.1007/s10311-008-0175-9.
7. Yan S., Zhao M., Lei G., Wei Y. Novel tetrazole-functionalized adsorbent from polyacrylonitrile fiber for heavy-metal ion adsorption. *Journal of Applied Polymer Sciences*, 2012, vol. 125, pp. 382–389. doi: 10.1002/app.35641.
8. Kruglova V. A., Shaulina L. P., Kizhnyayev V. N., Annenkov V. V. Sorption Recovery of Mercury from Solutions with Vinyltetrazole (Co)polymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 497–503. doi:10.1134/s1070427211030281.
9. Grigoriev Yu. V., Grigorieva I. M., Ivashkevich O. A. Synthesis of tetrazole containing polymers based on commercial polyacrylonitrile copolymer. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2015, vol. 59, no. 6, pp. 67–72. (in Russian)

Информация об авторах

Григорьев Юрий Викторович – канд. хим. наук, заведующий лабораторией, НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: azole@bsu.by.

Григорьева Инна Михайловна – научный сотрудник, НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: azole@bsu.by.

Войтехович Сергей Владимирович – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: azole@tut.by.

Ивашкевич Олег Анатольевич – академик, д-р хим. наук, профессор, первый проректор Белорусского государственного университета (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivashkevich@bsu.by.

Для цитирования

Сорбционное извлечение Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов тетразолсодержащими полимерами на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила / Григорьев Ю. В. [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 59–63.

Information about the author

Grigoriev Yury Viktorovich – Ph. D. (Chemistry), Head of laboratory, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azole@bsu.by.

Grigorieva Ina Mikhailovna – Researcher, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azole@bsu.by.

Voitekhovich Sergei Vladimirovich – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azole@tut.by.

Ivashkevich Oleg Anatol'evich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, First Vice-rector of the Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivashkevich@bsu.by.

For citation

Grigoriev Y. V., Grigorieva I. M., Voitekhovich S. V., Ivashkevich O. A. Sorption extraction of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions by tetrazole polymers based on commercial acrylonitrile copolymer. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 59–63. (in Russian)

ISSN 0002–354X (print)
УДК 577.152.33+577.152.16

Поступило в редакцию 04.11.2016
Received 04.11.2016

Н. М. Литвинко, Г. Н. Антончик, Т. Г. Глушакова, Д. О. Герловский

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИТОХРОМА P450 И ФОСФОЛИПАЗ A₂ РАЗНОЙ СПЕЦИФИЧНОСТИ, ОБНАРУЖИВАЕМЫЕ КД-СПЕКТРОСКОПИЕЙ

(Представлено членом-корреспондентом С. А. Усановым)

Проведено изучение особенностей белок-белкового взаимодействия цитохромов P450 (CYP2B4 и CYP3A4) и фосфолипаз A₂ (ФЛА₂) с использованием спектроскопии кругового дихроизма. Обнаружены разнонаправленные эффекты в изменении спектров КД смеси ФЛА₂ яда змеи–CYP2B4 (соотношение 1 : 4 моль/моль) и смеси ФЛА₂ поджелудочной железы свиньи–CYP3A4 человека (соотношение 1 : 20 моль/моль) в сравнении со спектрами КД индивидуальных белков соответственно, что свидетельствует о прямом белок-белковом взаимодействии ФЛА₂ и CYP. При этом результирующий спектр КД в первом случае характеризуется увеличением в 2,5 раза значений молярной эллиптичности смеси белков по отношению к молярной эллиптичности цитохрома P450, а во втором – существенным уменьшением этого показателя, что отражает значительные изменения в конформации этих биополимеров при взаимодействии.

Ключевые слова: фосфолипазы A₂ поджелудочной железы и яда змеи, CYP3A4, CYP2B4, КД-спектроскопия.

N. M. Litvinko, G. N. Antonchik, T. G. Glushakova, D. O. Gerlovsky

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

FEATURES OF THE PROTEIN-PROTEIN INTERACTION OF CYTOCHROME P450 AND PLA₂ OF DIFFERENT NATURE REVEALED USING CIRCULAR DICHROISM SPECTROSCOPY

(Communicated by Corresponding Member S. A. Usanov)

The study of the features of the protein-protein interaction of cytochrome P450 (CYP3A4 and CYP2B4) and phospholipase A₂ (PLA₂) using circular dichroism spectroscopy was carried out.

The divergent effects were found in the change of the CD-spectrum of the mixture of snake venom PLA₂–CYP2B4 (ratio 1 : 4 mole/mole) and the mixture of porcine pancreatic PLA₂–human CYP3A4 (ratio 1 : 20 mole/mole), as compared to the CD-spectra of the individual protein, respectively, which evidences direct protein-protein interactions of PLA₂ and CYP.

The resultant CD-spectrum in the first case is characterized by a 2.5-fold increase in the molar ellipticity protein mixture in relation to the molar ellipticity of cytochrome P450, and the second – by a significant reduction of this index, which reflects the significant changes in the conformation of the interaction of these biopolymers.

Keywords: pancreatic phospholipases A₂, snake venom phospholipases A₂, CYP3A4, CYP2B4, CD-spectroscopy.

Введение. Известно, что функциональная активность цитохрома P-450 (КФ 1.14.14.1, CYP), как и фосфолипазы A₂ (КФ 3.1.1.4., ФЛА₂) связана с поверхностью раздела фаз «липид–вода». CYP является мембранно-связанным белком подобно рецепторам G-белка и тирозин киназы, через взаимодействие с которыми опосредуется участие фосфолипаз в функционировании передачи внешнего сигнала на внутренний «язык» клетки. CYP является терминальной оксидазой в монооксигеназной ферментной системе, окисляет разнообразные соединения и принимает участие в выведении лекарственных средств из организма [1]. Монооксигеназная система печени играет важную роль в метаболизме арахидоновой кислоты [2], которая отщепляется под действием ФЛА₂ от фосфоглицеридов (рис. 1). Другим продуктом, образующимся при гидролизе фосфолипидов с участием ФЛА₂, является лизофосфолипид. Известно, что лизолецитин проявляет эффекторное действие и на каталитическую активность CYP [3].

Поскольку имеются сведения о синергическом действии белков друг на друга для выполнения определенной функции [4], наряду с активацией монооксигеназного катализа продуктами ферментативного гидролиза фосфолипидов, нельзя исключить прямого белок-белкового взаимодействия между ФЛА₂ и CYP.

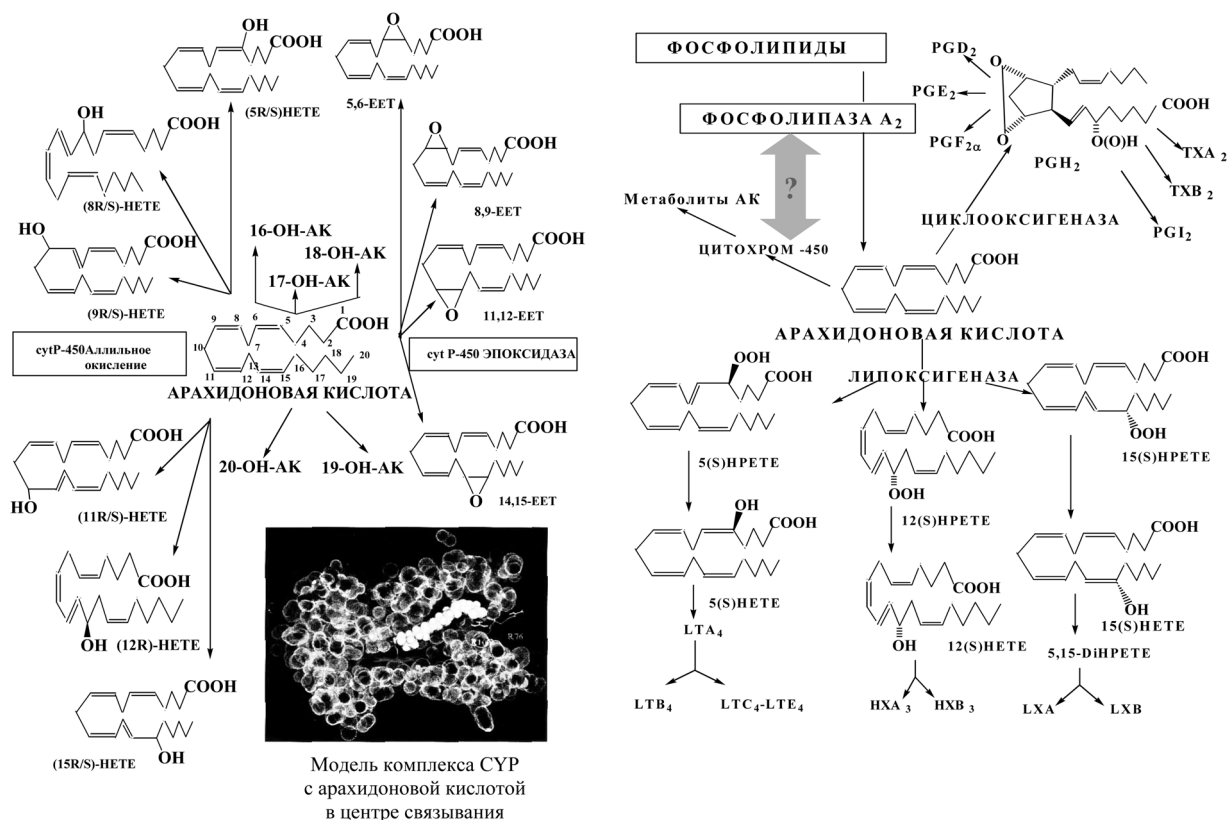


Рис. 1. Схема СУР-зависимого метаболизма арахидоновой кислоты

Fig. 1. Scheme of CYP-dependent metabolism of arachidonic acid

В пользу такого предположения свидетельствуют данные, полученные нами при изучении активности ФЛА₂ и СУР *in vivo* до и после введения экспериментальным животным фенобарбитала, которые указывают на функциональную значимость фосфолипаз в процессах трансформации ксенобиотиков через возможное опосредованное продуктами липолитической реакции взаимодействие с СУР [5].

Установление закономерностей, характерных для функционирования мембранно-связанных ферментов, затруднено вследствие сложного состава биологических мембран и многообразия выполняемых функций. В связи с этим широкое распространение нашло моделирование функций ферментов в относительно простых системах, состоящих из изучаемого объекта, его субстрата и кофактора.

Цель работы – исследование с помощью КД-спектроскопии особенностей прямого белок-белкового взаимодействия цитохрома Р-450 3А4 человека и фосфолипазы А₂ панкреатической железы, а также цитохрома Р-450 2В4 кролика и фосфолипазы А₂ яда змеи.

Выбор мембранно-связанных СУР обусловлен тем, что в качестве лиганда для связывания с этими белками предполагается ФЛА₂ – фермент, участвующий в гидролизе основных компонентов мембран, фосфолипидов, и возможностью их прямого взаимодействия.

Материалы и методы исследования. В работе использовали лиофилизированный препарат ФЛА₂ из яда среднеазиатской кобры *Naja naja oxiana* (Опытный завод органического синтеза и биопрепаратов Института химии АН Эстонии) и панкреатическую ФЛА₂ (Sigma, Р6534). Трис, ЭДТА, сывороточный альбумин (Serva, Германия), остальные реактивы были отечественного производства. Все органические растворители перед использованием очищались перегонкой. Хроматографически гомогенный фосфатидилхолин выделяли из желтков куриных яиц [6].

Липосомы и протеоллипосомы получали по методу [7]. Для определения активности ФЛА₂ использовали хроматографическое разделение (ТСХ) липидных компонентов из реакционной

смеси [8]. Реакцию липолиза проводили в 0,05 М трис-НСl буферном растворе, рН 7,4, содержащем CaCl_2 ($2 \cdot 10^{-3}$ М) при 30 °С при постоянном помешивании с помощью магнитной мешалки. Реакцию начинали введением в реакционную смесь ФЛА₂. Молярное отношение фермент/субстрат составляло 1 : 10000 (фосфатидилхолин, ФХ). Через соответствующие промежутки времени отбирали равные по объему аликвоты, которые быстро вносили в пробирки, содержащие для остановки реакции ЭДТА ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М) и для экстракции продуктов реакции двойной объем смеси хлороформ–метанол в отношении 2 : 1 (по объему). После экстракции пробы центрифугировали, нижний слой выпаривали и исследовали продукты реакции ТСХ на пластинках с силикагелем в системе растворителей хлороформ–метанол–вода (65 : 25 : 5). После проявления реактивом Васьковского пятна, соответствующие фосфолипиду и его лизопроизводному, вырезали и проводили в них анализ на содержание фосфора [9]. Степень гидролиза выражали как отношение количества фосфора в образовавшемся лизофосфатидилхолине к суммарному фосфору продукта и непрореагировавшего исходного субстрата. Степень экстракции продуктов реакции из реакционной смеси составляла не менее 85 %.

СУР2В4 был выделен из микросом печени кроликов, получавших фенобарбитал в течение 5 дней [10]. Очищенные препараты имели удельное содержание СУР2В4 12,13 нмоль/мг белка и характеризовались одной полосой при электрофорезе в полиакриламидном геле в денатурирующих условиях. В работе использовали также высокоочищенную форму рекомбинантного СУР3А4 [1].

Спектроскопия кругового дихроизма (КД): измерения выполнены на спектрополяриметре J-20 (JASCO, Япония) в термостатируемой кювете (10 °С) с длиной оптического пути 1 или 2 мм при концентрации белка 0,07–0,3 мг/мл. Скорость сканирования составляла 5 нм/мин при постоянном времени 16 с. Каждый спектр представляет собой усредненный результат трех сканирований. Молярная эллиптичность была рассчитана, исходя из усредненной молекулярной массы аминокислотного остатка, равной 115. Инкубацию смеси белков проводили 30 мин при 37 °С.

Результаты и их обсуждение. Имеются данные о проникновении секреторных ФЛА₂, к которым относятся изоферменты поджелудочной железы и яда кобры, в кровяное русло при патологиях или воздействии яда змей [11], что предполагает возможность непосредственного контакта со встроенными в мембрану цитохромами Р450 и дальнейшего взаимного влияния на их функционирование.

Ранее нами обнаружено увеличение активности ФЛА₂ яда кобры при встраивании СУР2В4 в бислойную модельную мембрану [12]. По предварительным данным при повышении доли СУР3А4 человека в составе модельной мембраны также увеличивается активность панкреатической ФЛА₂ по отношению к гидролизу ФХ [13].

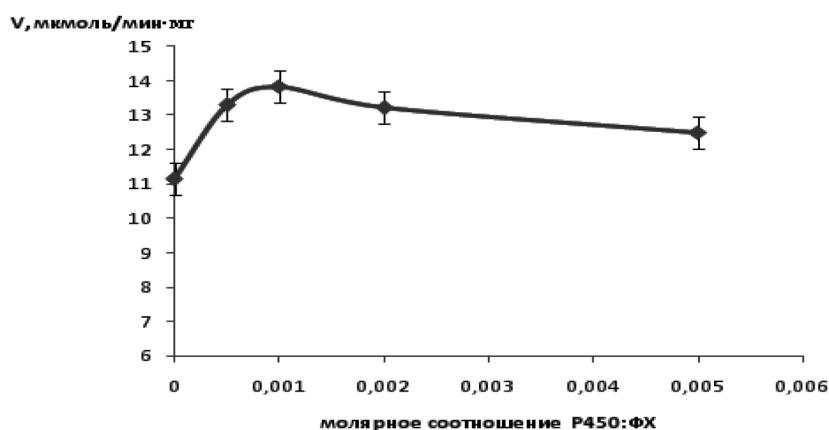


Рис. 2. Зависимость относительной скорости гидролиза фосфатидилхолина в составе липосом под действием ФЛА₂ от молярного соотношения ФХ : СУР3А4

Fig. 2. The dependence of the relative rate of phosphatidylcholine hydrolysis when acted by PLA₂ on the molar phosphatidylcholine – СУР3А4 ratio

Действительно, в процессе гидролиза ФХ в составе протеолипосом с включением СУР3А4 наблюдается активация панкреатической ФЛА₂ с максимумом при молярном соотношении СУР : ФХ в промежутке 1 : 500–1 : 1000 и дальнейшим ее постепенным снижением (рис. 2). Однако степень активации панкреатической ФЛА₂ при встраивании СУР3А4 в липосомы с ФХ (увеличение относительной активности в 1,4 раза) намного меньше, чем ФЛА₂ яда змеи по отношению к ФХ в составе протеолипосом с СУР2В4 (в 6,5–7,5 раз) [12]. Разница в увеличении активности может объясняться как особенностями белок-белкового взаимодействия данных ферментов, так и внесением СУР изменений различной степени в структуру приобелкового слоя модельной мембраны [12]. Постепенное снижение активности по сравнению с контролем можно объяснить уменьшением количества липида в составе модельной мембраны при одновременном увеличении количества встроенного СУР3А4.

В связи с этим провели сравнительное исследование белок-белкового взаимодействия двух ФЛА₂ – яда змеи (активна в виде димера) и поджелудочной железы свиньи (активна в виде мономера), обладающих разными по степени гидрофобности специфическими участками для распознавания поверхности раздела «липид–вода», необходимыми при связывании с субстратом или, соответственно, с СУР2В4 и СУР3А4. Для установления особенностей влияния взаимодействия «белок–белок» и «белок–лиганд» на конформацию исследуемых биополимеров и их функцию мы использовали КД-спектроскопию в диапазоне 190–250 нм, которая за счет высокой чувствительности к структурным перестройкам позволяет определить содержание в них элементов вторичной структуры разных типов. При этих длинах волн хромофором выступает пептидная связь, и сигнал возрастает, когда пептидная связь расположена в упорядоченном, структурно упакованном окружении. α -спирали, β -структуры и беспорядочные клубки – каждая структура имеет характерную форму и величину КД-спектра [14].

Спектры КД ФЛА₂ яда змеи и поджелудочной железы свиньи, а также СУР2В4 и СУР3А4 каждый в отдельности являются классическим вариантом спектров α -спиральных белков с умеренным содержанием β -складчатых структур, принадлежащих к $\alpha + \beta$ -классу [14]. Так, значения молярной эллиптичности $[\theta]$ в точках минимума КД-спектров этих белков (т. е. на длинах волн 208 и 222 нм) для ФЛА₂ яда змеи и поджелудочной железы свиньи, СУР2В4 и СУР3А4 имеют значения -5200 , -3300 , -10300 и -8500 град \cdot см² \cdot дмоль⁻¹ соответственно [12; 15].

Нами ранее отмечались неаддитивные изменения в спектрах КД при взаимодействии ФЛА₂ яда кобры и СУР2В4 [12]. Спектры КД для смеси ФЛА₂ яда кобры и СУР2В4 значительно отличаются от исходных спектров: результирующий спектр характеризуется аномально высокой отрицательной эллиптичностью (около -32000 град \cdot см²/дмоль⁻¹). Подобные спектры КД наблюдаются в особых условиях для белков семейства иммуноглобулинов, обладающих β -складчатой структурой, принадлежащих к $\beta\beta$ -классу [14] и свидетельствуют о реорганизации вторичной и третичной структур $\alpha \rightarrow \beta$ (так называемый $\alpha \rightarrow \beta$ reshuffling). Учитывая меньшую эллиптичность ФЛА₂, эти структурные изменения следует отнести к СУР2В4 в связи со структурообразующими белок-белковыми взаимодействиями.

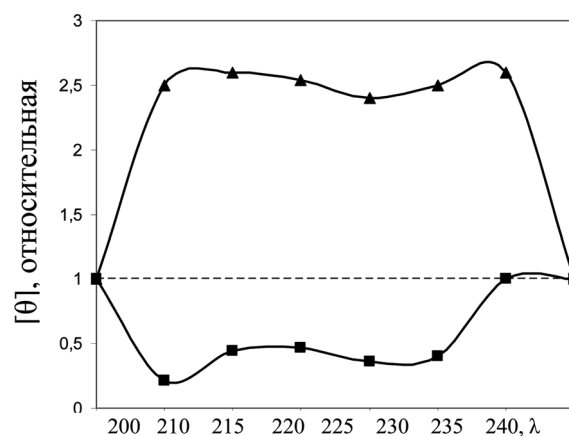


Рис. 3. Зависимость от длины волны молярной эллиптичности $[\theta]$ смеси цитохрома P450 и фосфолипазы A₂, отнесенной к молярной эллиптичности цитохрома P450: смесь СУР 2В4 с ФЛА₂ змеи (верхняя кривая) и СУР 3А4 с панкреатической ФЛА₂ (нижняя кривая), за единицу принята молярная эллиптичность $[\theta]$, град \cdot см² \cdot дмоль⁻¹ каждого из цитохромов P450 соответственно

Fig. 3. The wavelength dependence of the molar ellipticity $[\theta]$ of the mixture of cytochrome P450 and PLA₂ based on the molar ellipticity of cytochrome P450: the mixture of CYP 2B4 with PLA₂ of the snake (upper curve) and CYP 3A4 with pancreatic PLA₂ (lower curve), for unit is taken the molar ellipticity $[\theta]$, deg \cdot cm² \cdot mole⁻¹ of each of cytochromes P450, respectively

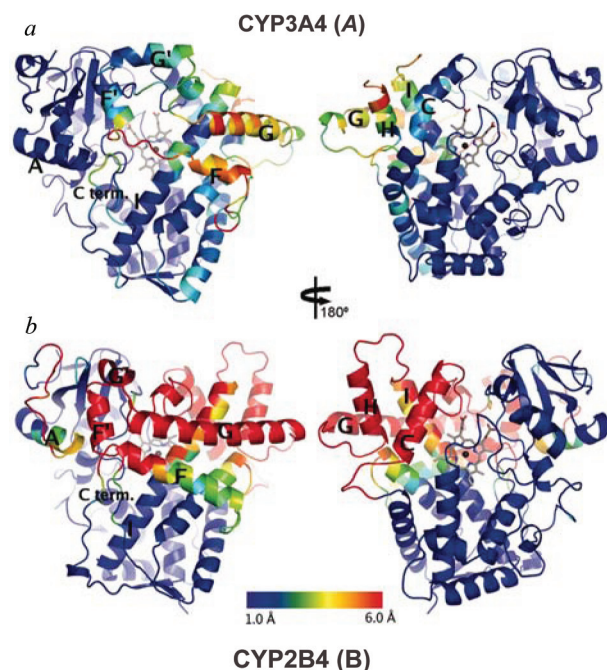


Рис. 4. Сравнение пластичности структуры CYP3A4 (a) и CYP2B4 (b)

Fig. 4. Comparison of the plasticity of the structures of CYP3A4 (a) and CYP2B4 (b)

семейства 2В, которая обуславливает широкую субстратную специфичность данных ферментов [16]. Цитохромы группы 2В (CYP2B4) многофункциональны, метаболизируют ксенобиотики, включая лекарственные препараты.

CYP3A4 по сравнению с CYP2B4 обладает относительно большой субстрат-связывающей полостью, что согласуется с размером субстратов, которые окисляются ферментом. При этом относительно большой размер полости активного сайта около каталитического центра фермента обеспечивает гетеротропность фермента, что в свою очередь, способствует альтернативным способам связывания для множества молекул субстрата. При изучении кристаллических структур CYP3A4 и CYP2B4 как с лигандами, так и без них было установлено, что при взаимодействии с субстратами конформационные изменения у CYP3A4 преимущественно затрагивают три из пяти так называемых пластических областей, которые были установлены в структуре CYP2B4. Это дает возможность предположить, что существование пластических областей – общая особенность цитохромов P450, связанных с мембраной [17].

На рис. 4 для каждой изоформы CYP конформация вторичной структуры (Protein Data Bank ID codes 1TQN for CYP3A4 and 1SUO for CYP2B4) показана оттенками разной интенсивности (см. индикатор) в соответствии с максимальной наблюдаемой разницей в положении атома C α в оптимальной суперпозиции всех доступных из базы данных структур (Protein Data Bank ID codes 1TQN, 2J0C, and 2J0D for CYP3A4 and 1PO5, 1SUO, and 2BDM for CYP2B4).

При этом, как известно, при взаимодействии CYP с разными субстратами наблюдается два типа спектральных изменений: разностные спектры поглощения с максимумом в области 385–390 нм и минимумом при 420 нм (субстраты первого типа) и разностные спектры поглощения с максимумом при 425–435 нм и минимумом в области 390–400 нм (субстраты второго типа). Полагают, что субстраты первого типа связываются в гидрофобной части белка, воздействуют на окружение гема, превращая железо из шестикоординированного низкоспинового в пятикоординированное высокоспиновое состояние, что приводит к увеличению поглощения при 390 нм

На рис. 3 видно разнонаправленное изменение в зависимости от длины волны молярной эллиптичности $[\theta]$ двух смесей цитохромов P450 и фосфолипаз A₂, обладающих разной гидрофобностью центров распознавания поверхности, по отношению к молярной эллиптичности соответствующих цитохромов P450. При этом результирующий спектр КД смеси CYP2B4 с ФЛА₂ змеи характеризуется увеличением в 2,5 раза значений молярной эллиптичности по отношению к молярной эллиптичности цитохрома P450, а смеси CYP3A4 с панкреатической ФЛА₂ – существенным уменьшением этого показателя (рис. 3). Это свидетельствует об искажении β -структур в первом случае и снижении степени упорядоченности вторичной структуры белковых молекул во втором.

Наблюдаемое разнонаправленное изменение молярной эллиптичности для результирующих смесей этих белков, скорее всего, связано с конформационными особенностями изоферментов изучаемых цитохромов P450. Данные, полученные с помощью кристаллографии цитохромов млекопитающих, свидетельствуют об исключительной пластичности цитохромов

и уменьшению – при 420 нм, а также сдвигу максимума поглощения в коротковолновую область. Во втором случае изменения вызываются заменой лиганда в шестом координационном положении гемового железа азотом субстратов второго типа. Лиганды второго типа вызывают увеличение содержания низкоспиновой формы гемопротейна, что сопровождается уменьшением поглощения при 385–390 нм (длина волны, характерная для высокоспиновой формы) и сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область (420–430 нм) [1].

Изучение спектров поглощения СУР3А4 в отсутствие и присутствии ФЛА₂ поджелудочной железы показывает, что наблюдается смещение максимума поглощения в коротковолновую область в пользу высокоспиновой формы гемопротейда (рис. 5). Следовательно, ФЛА₂ связывается с СУР3А4 и подобно природным донорам электронов инициирует переход гемопротейда в высокоспиновое состояние.

Таким образом, связывание исследуемых белков, вероятнее всего, происходит за счет гидрофобных взаимодействий. Подтверждением этого является то, что при изучении смесей разных цитохромов Р450 и фосфолипидов для изменений величины КД-спектра сопоставимой степени интенсивности требуется большее соотношение белков при совместной экспозиции СУР3А4 и ФЛА₂ поджелудочной железы (1 : 20) по сравнению с СУР2В4 и ФЛА₂ змеи (1 : 4), поскольку панкреатическая ФЛА₂ имеет менее гидрофобный центр распознавания поверхности, чем фермент яда кобры. Так как СУР3А4 является гетеротропным ферментом и спектры поглощения свидетельствуют о связывании ФЛА₂ и СУР3А4 (рис. 5), можно предположить наличие аллостерического эффекта ФЛА₂ на СУР3А4 при взаимодействии этих белков.

Заключение. Результаты проведенного исследования показали, что для модуляции конформационных изменений вторичной структуры в процессе белок-белкового взаимодействия цитохрома Р450 и ФЛА₂ более важны гидрофобные контакты, чем электростатические. Обнаружено, что белок-белковое взаимодействие между панкреатической ФЛА₂ и СУР3А4 приводит к повышению каталитической активности ФЛА₂ по отношению к ФХ в составе липосом более чем в 1,4 раза. Показано смещение в коротковолновую область максимума поглощения в электронных спектрах СУР3А4 в отсутствие и присутствии ФЛА₂, что доказывает связывание ФЛА₂ с СУР3А4 и предполагает, что ФЛА₂ может выступать инициатором перехода гемопротейда в высокоспиновое состояние подобно природным донорам электронов.

Дальнейшее изучение каталитической активности СУР2В4 и СУР3А4 по отношению к субстратам разного типа в присутствии ФЛА₂ различной специфичности позволит выяснить более детальный механизм взаимодействия этих биополимеров между собой и его роль в монооксигеназном катализе.

Благодарности. Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту С. А. Усанову и канд. хим. наук А. В. Янцевичу за любезно предоставленные препараты цитохрома Р450 и Г. С. Янковской за помощь в регистрации спектров КД.

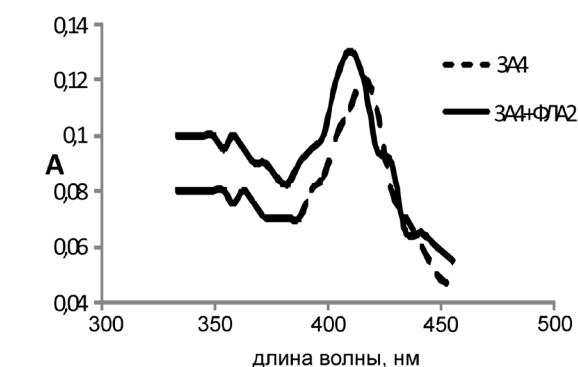


Рис. 5. Спектр поглощения СУР3А4 в отсутствие (пунктирная линия) и присутствии (сплошная линия) ФЛА₂ поджелудочной железы (0,0035 мкмоль/мл СУР3А4; 0,0022 мкмоль/мл ФЛА₂)

Fig. 5. The absorption spectrum of CYP3A4 in the absence (dotted line) and in the presence (solid line) of PLA₂ of the pancreas (0.0035 μ mole/ml CYP3A4; 0.0022 μ mole/ml PLA₂)

Acknowledgement. The authors are grateful to the Corresponding Member S. A. Usmanov and the Ph. D. (Chemistry) A. V. Yantsevich for the kindly presented preparations of cytochrome P450 and G. S. Yankovskaya for help in transmission electron microscopy registration of spectra.

Список использованных источников

1. Lewis, D. F. V. Guide to Cytochromes P450: Structure and Function / D. F. V. Lewis. – 2nd ed. – 2001. – 189 p. doi.org/10.1201/9781420023046.
2. Цитохром Р-450-зависимый метаболизм арахидоновой кислоты / И. В. Иванов [и др.] // Биохимия. – 1999. – Т. 64, вып. 7. – С. 869–882. PubMed ID: 10424895.

3. Метелица, Д. И. Влияние фосфолипидов на цитохром P-450 и реакции с его участием / Д. И. Метелица // Успехи современной биологии. – 1982. – Т. 94, № 3. – С. 345–359.
4. Pandini, V. Interaction of the soluble recombinant Psad subunit of spinach photosystem I with ferredoxin I / V. Pandini, A. Aliverti, G. Zanetti // *Biochemistry*. – 1999. – Vol. 38, N 33. – P. 10707– 10713.
5. Кисель, М. А. Влияние фенобарбитала на активность эндогенной растворимой фосфолипазы А в печени. Взаимосвязь с микросомальной гидроксигирующей системой / М. А. Кисель, Н. М. Литвинко // *Хим.-фарм. журн.* – 1995. – № 6. – С. 19–22.
6. Препаративная биохимия липидов / Л. Д. Бергельсон [и др.]. – М.: Наука, 1981. – 256 с.
7. Ingelman-Sundberg, M. Incorporation of purified components of the rabbit liver microsomal hydroxylase system into phospholipid vesicles / M. Ingelman-Sundberg, H. Glaumann // *Biochim. Biophys. Acta*. – 1980. – Vol. 599, N 2. – P. 417–435. doi: 10.1016/0005-2736(80)90188-1.
8. Изучение специфичности фосфолипазы А₂ на субстратсодержащих структурах, имеющих разную надмолекулярную организацию / А. А. Ахрем [и др.] // *Биохимия*. – 1989. – Т. 54, № 4. – С. 687–693.
9. Vaskovsky, V. E. A universal reagent for phospholipid analysis / V. E. Vaskovsky, E. Y. Kostetsky, J. M. Vasendin // *J. Chromatogr.* – 1975. – Vol. 114, N 1. – P. 129–141. doi:10.1016/s0021-9673(00)85249-8.
10. Haugen, D. A. Properties of electroforetically homogeneous phenobarbital-inducible and β-naphthoflavone-inducible forms of liver microsomal cytochrome P-450 / D. A. Haugen, M. J. Coon // *J. Biol. Chem.* – 1976. – Vol. 251, N 24. – P. 7929–7939.
11. Tappia, P. S. *Phospholipases in Health and Disease* / P. S. Tappia, N. S. Dhalla. – New York: Springer, 2014. – 410 p.
12. Литвинко, Н. М. Активность фосфолипазы А₂ и С при биохимическом моделировании / Н. М. Литвинко. – Минск: УП «Технопринт», 2003. – 350 с.
13. Герловский, Д. О. Исследование действия цитохрома P-450 3A4 человека на фосфолиполиз в модельной системе / Д. О. Герловский, Н. М. Литвинко, А. В. Янцевич // *Химия, структура и функция биомолекул: тезисы докл. IV Междунар. конф., Минск, 17–19 окт. 2012 г.* – Минск, 2012. – С. 197.
14. Василенко, К. С. Использование спектроскопии кругового дихроизма для анализа супервторичной структуры нативных и денатурированных белков: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.00.02 / К. С. Василенко; РАН, Ин-т белка. – Пушино, 2004. – 24 с.
15. Антончик, Г. Н. Исследование белок-белкового взаимодействия цитохрома P-450 и фосфолипазы А₂ / Г. Н. Антончик, Т. Г. Гудко // *Молодежь в науке* – 2014. – Минск, 2015. – Ч. 1: сер. хим. наук. – С. 3–5.
16. *Cytochromes P450: Role in the Metabolism and Toxicity of Drugs and other Xenobiotics* / ed. C. Ioannides. – Cambridge: RSC Publishing, 2008. – 544 p.
17. Ekroos, M. Structural basis for ligand promiscuity in cytochrome P450 3A4 / M. Ekroos, T. Sjögren // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 2006. – Vol. 103, N 37. – P. 13682–13687. doi:10.1073/pnas.0603236103.

References

1. Lewis D. F. V. *Guide to Cytochromes P450: Structure and Function*. 2nd ed. Informa Healthcare, 2001. 189 p. doi: org/10.1201/9781420023046.
2. Ivanov I. V., Groza N. V., Myagkova G. I. Cytochrome P450-Dependent Metabolism of Arachidonic Acid. *Biochemistry (Moscow)*, 1999, vol. 64, no. 7, pp. 725–737. PubMed ID: 10424895.
3. Metelitsa D. I. Phospholipide influence on cytochrome P-450 and reactions with its participation. *Uspekhi sovremennoy biologii* [Biology Bulletin Reviews], 1982, vol. 94, no. 3, pp. 345–359. (in Russian)
4. Pandini V., Aliverti A., Zanetti G. Interaction of the soluble recombinant Psad subunit of spinach photosystem I with ferredoxin I. *Biochemistry*, 1999, vol. 38, no. 33, pp. 10707–10713. doi:10.1021/bi990423h.
5. Kisel' M. A., Litvinko N. M. Phenobarbital influence on the activity of endogenous soluble phospholipase A in the liver. Interrelation with the microsomal hydroxylated system. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Pharmaceutical Chemistry Journal], 1995, no. 6, pp. 19–22. (in Russian)
6. Bergelson L. D., Dyanlovitskaya E. V., Molotkovskii Yu. G., Batrakov S. G. *Preparative biochemistry of lipides*. Moscow, Nauka, 1981. 256 p. (in Russian)
7. Ingelman-Sundberg M., Glaumann H. Incorporation of purified components of the rabbit liver microsomal hydroxylase system into phospholipid vesicles. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*, 1980, vol. 599, no. 2, pp. 417–435. doi: 10.1016/0005-2736(80)90188-1.
8. Achrem A. A., Shumilina T. A., Litvinko N. M., Linnik O. I., Kisel M. A. The study of the specificity of phospholipase A₂ on substrate-containing structures of different supramolecular organization. *Biochemistry (Moscow)*, 1989, vol. 54, no. 4, pp. 687–693. (in Russian)
9. Vaskovsky V. E., Kostetsky E. Y., Vasendin J. M. A universal reagent for phospholipid analysis. *Journal of Chromatography*, 1975, vol. 114, no. 1, pp. 129–141. doi:10.1016/s0021-9673(00)85249-8.
10. Haugen D. A., Coon M. J. Properties of electroforetically homogeneous phenobarbital-inducible and β-naphthoflavone-inducible forms of liver microsomal cytochrome P-450. *Journal of Biological Chemistry*, 1976, vol. 251, no. 24, pp. 7929–7939.
11. Tappia P. S., Dhalla N. S. *Phospholipases in Health and Disease*. New York, Springer, 2014. 410 p.
12. Litvinko N. M. *Activity of phospholipase A₂ and C during the biochemical modeling*. Minsk, Technoprint Publ., 2003. 350 p. (in Russian)
13. Gerlovskii D. O., Litvinko N. M., Yantsevich A. V. Study of the Action of Human P-450 3A4 Cytochrome on Phospholipases in the Model System. *Khimiia, struktura i funktsiia biomolekul: IV mezhdunarodnaia nauchnaia konferentsiia*,

posviashchennaia 100-letiiu so dnia rozhdeniia akademika A. A. Akhrema. Sbornik materialov [Chemistry, Structure and Function of Biomolecules: the IVth International Scientific Conference Dedicated to the 100th Anniversary of Academician A.A.Akhrem: Collected Materials], Minsk, 2012, pp. 197. (in Russian)

14. Vasilenko K. S. *Use of circular dichroism spectroscopy for analysis of the super-secondary structure of native and denatured proteins*. Puschino, 2004. 24 p. (in Russian)

15. Antonchik G. M., Gudko T. G. The study of protein-protein interactions CYP and PLA₂. *Molodezh' v nauke–2014* [Youth in Science–2014]. Minsk, 2015, ch. 1: Series of Chemical Sciences, pp. 3–5. (in Russian)

16. Ioannides C. (ed.) *Cytochromes P450: Role in the Metabolism and Toxicity of Drugs and other Xenobiotics*. Cambridge, RSC Publ., 2008. 544 p.

17. Ekroos M., Sjögren T. Structural basis for ligand promiscuity in cytochrome P450 3A4. *Proceedings of the National Academy of the United States of America*, 2006, vol. 103, no. 37, pp. 13682–13687. doi:10.1073/pnas.0603236103.

Информация об авторах

Литвинко Наталья Михайловна – д-р хим. наук, доцент, заведующая лабораторией, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: al_h@mail.ru.

Антончик Галина Николаевна – канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: griz_li@mail.ru.

Глушакова Татьяна Геннадьевна – Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatsiana-gudko@gmail.com.

Герловский Денис Олегович – канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: denis2904-83@mail.ru.

Для цитирования

Особенности взаимодействия цитохрома P450 и фосфолипаз A₂ разной специфичности, обнаруживаемые КД-спектроскопией / Н. М. Литвинко [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 64–71.

Information about the author

Litvinko Natalia Mikhailovna – D. Sc. (Chemistry), Assistant Professor, Head of the Laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: al_h@mail.ru.

Antonchik Galina Nikolaevna – Ph. D. (Chemistry), Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: griz_li@mail.ru.

Glushakova Tatiana Gennadievna – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatsianagudko@gmail.com.

Gerlovskii Denis Olegovich – Ph. D. (Chemistry), Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: denis2904-83@mail.ru.

For citation

Litvinko N. M., Antonchik G. N., Glushakova T. G., Gerlovsky D. O. Features of the protein-protein interaction of cytochrome P450 and PLA₂ of different nature revealed using circular dichroism spectroscopy. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 64–71. (in Russian)

БИОЛОГИЯ
BIOLOGY

УДК 577.214:004.9

Поступило в редакцию 03.02.2016
Received 03.02.2016**Т. А. Подвицкий, Д. В. Галиновский, Н. В. Анисимова, академик Л. В. Хотылева,
член-корреспондент А. В. Кильчевский***Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ТРАНСКРИПТОМНЫЙ АНАЛИЗ ГЕНОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСИНТАЗ ВЫСШИХ
РАСТЕНИЙ ПО ДАННЫМ РНК-СЕКВЕНИРОВАНИЯ**

В работе проанализированы транскриптомы различных органов и тканей четырех видов растений – тополя, эвкалипта, сои и фасоли. Установлены существенные различия в уровне экспрессии генов целлюлозосинтаз между растениями исследуемых видов, а также различия в экспрессии данных генов в органах и тканях одного растения. Для транскриптомов фасоли и эвкалипта характерно наличие «доминирующих» генов, которые дают более 50 % пула экспрессии генов целлюлозосинтаз. В случае тополя и сои экспрессионный пул распределен между большим числом генов. Возможно, стратегия экспрессии *CesA*-генов отражает процесс филогенеза исследуемых геномов.

Ключевые слова: целлюлозосинтаза, клеточная стенка, транскриптом, РНК-секвенирование.

**Ts. A. Padvitski, D. V. Galinousky, N. V. Anisimova, Academician L. V. Khotyleva,
Corresponding Member A. V. Kilchevsky***Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***TRANSCRIPTOME ANALYZIS OF HIGHER PLANTS CELLULOSE SYNTHASE GENES
USING RNA-SEQUENCING DATA**

In the given work the transcriptomes of different organs and tissues of western poplar, eucalyptus, soybean and common bean were studied. The expression level of cellulose synthase genes was notably different in the studied plant species and in different types of tissues and organs within plants. For common bean and eucalyptus transcriptome the domination of certain cellulose synthase genes was typical. These prevailing genes made up more than 50 % of the total expression pull of cellulose synthases. On the contrary, cellulose synthase expression pulls of western poplar and soybean were distributed between multiple genes. The different expression strategies of *CesA*-genes may reflect the phylogenetic process that occurred in the genomes studied.

Keywords: cellulose synthase, cell wall, transcriptome, RNA-sequencing.

Введение. В результате применения методов секвенирования нового поколения (NGS) были получены полногеномные нуклеотидные последовательности ряда высших растений – огурца (*Cucumis sativus* L.), томата (*Solanum lycopersicum* L.), кукурузы (*Zea mays* L.), льна (*Linum usitatissimum* L.) и мн. др. [1]. Следует отметить, что применение высокопроизводительных методов секвенирования не ограничивается определением нуклеотидной последовательности генома живых организмов. Одной из модификаций этого метода является РНК-секвенирование (RNA-seq), которое позволяет изучать транскриптом организма, ткани или клетки [2]. Изучение представленности транскриптов посредством анализа данных RNA-seq дополняет, а иногда и составляет альтернативу таким методам изучения транскриптома, как количественная ПЦР, Саузерн-гибридизация, микрочипы [3]. По оценкам специалистов, уже в ближайшие годы методы RNA-seq

станут рутинной процедурой, главным образом, за счет совершенствования и удешевления аппаратного обеспечения и упрощения пробоподготовки. Это, в свою очередь, многократно увеличит эмпирические данные и приведет к необходимости их качественного анализа и интерпретации [4].

С помощью RNA-seq и последующего анализа полученных данных уже сейчас решаются многие как фундаментальные, так и прикладные задачи. Так, объяснены и детализированы молекулярные механизмы, лежащие в основе ответа растения на стресс [5], а также открыты гены, ответственные за устойчивость растений к конкретным видам стресса [6]. Данные гены могут быть использованы для повышения устойчивости сельскохозяйственных культур к стрессовым факторам.

Методы генетического анализа, геномики и транскриптомики находят широкое применение при исследовании биосинтеза полисахаридов растительной клеточной стенки. Биосинтез целлюлозы (основной полисахарид клеточной стенки растений) – сложный биохимический процесс, который не удается воспроизвести *in vitro* [7]. Для его изучения перспективным представляется применение современных методов NGS, а именно, транскриптомного анализа генов целлюлозосинтаз (*CesA*-генов), который может дать косвенную, но ценную информацию о биогенезе растительной клеточной стенки. Доступность в on-line базах результатов RNA-seq различных культур [8] позволила нам провести биоинформационный анализ транскриптов *CesA*-генов ряда высших растений.

Цель работы – качественно и количественно охарактеризовать экспрессию генов целлюлозосинтаз в различных органах и тканях высших растений, используя данные RNA-seq.

Материалы и методы исследования. Для анализа экспрессии генов целлюлозосинтаз высших растений мы анализировали данные RNA-seq, к которым имеется открытый доступ на генетическом ресурсе Phytozome [8]. На время проведения анализа (10.10.2015) были доступны данные RNA-seq для шести серий экспериментов с разными видами и межвидовым гибридом растений, четыре из которых относятся к покрытосеменным, а именно – тополь (*Populus trichocarpa* Torr., A. Gray, 7 экспериментов), эвкалипт (гибрид *Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla*, 6 экспери-

Т а б л и ц а 1. Вегетативные органы и ткани растений, которые использованы для RNA-seq [8]

Table 1. Vegetative organs and plant tissues used for RNA-seq [8]

Орган растения Plant organ	Название растения Plant			
	Тополь Poplar	Эвкалипт Eucalyptus	Соя Soybean	Фасоль Common bean
Корень Root	Верхушка корня Root tip Корень Root		Корень Root Корневые волоски Roots hairs nodules	Корень (10 дней) Root (10 days) Корень (19 дней) Root (19 days)
Стебель Stem	Узел Stem node Стебель Stem internode	Апикальная меристема стебля Shoot tips Флоэма Phloem Незрелая ксилема Immature xylem Зрелая ксилема Xylem	Апикальная меристема стебля Stem apical meristem Узел Node Стебель Stem	Узел Node Стебель (10 дней) Stem (10 days) Стебель (19 дней) Stem (19 days)
Лист Leaf	Зрелые листья Mature leaves Молодые листья Young leaves	Зрелые листья Mature leaves Молодые листья Young leaves	Листья Leaves	Листья Leaves Молодой трилистник Young trifoliates
Цветок Flower	Женская цветочная почка (ранняя стадия) Leaf female flower buds (early stage)		Цветок Flower	Цветочная почка Flower buds Цветок Flowers
Плод Fruit			Перикарпий плода Pod Семя Seed	Молодой боб Young pods Боб зеленой спелости Green mature pods

ментов), соя (*Glycine max* (L.) Merr., 9 экспериментов) и фасоль (*Phaseolus vulgaris* L., 11 экспериментов). Описание образцов, данные RNA-seq которых использованы в работе, приведено в табл. 1.

Для идентификации в геноме данных растений, а также в геноме *A. thaliana*, транскриптов, которые кодируют целлюлозосинтазы, использовали программу Biomart [9]. С помощью данной программы отбирали последовательности, в описании которых аннотирован белковый домен Pfam 03552 [10], характерный для суперсемейства целлюлозосинтаз, включающего *CesA*-гены и целлюлозосинтазоподобные гены. Последовательности генов с данным доменом из генома модельного организма *A. thaliana* использовались как референсные при реконструкции филогенетических отношений. Для выравнивания аминокислотных транслированных последовательностей использовали MUSCLE [11]. Для реконструкции филогенетических отношений всех найденных аминокислотных последовательностей использовали программу ClustalW2 Phylogeny [12] и метод кластеризации Neighbour-joining; филогению группы генов целлюлозосинтаз восстанавливали, используя программу PhyML с JTT-моделью аминокислотных замен [13].

Для анализа представленности транскриптов генов целлюлозосинтаз их Fpkm-значения были извлечены из базы данных Phytozome 10.3 (на 12.10.2015) с помощью интерфейса PhytoMine. Значение Fpkm является численным показателем количества «фрагментов на тысячу оснований на миллион картированных прочтений». Fpkm – относительная единица измерения экспрессии генов, которая используется при анализе результатов секвенирования парных прочтений и позволяет сравнивать результаты различных экспериментов [14]. Анализ данных и построение гистограмм осуществляли в R-среде.

Для оценки функциональной активности отдельных *CesA*-генов рассчитывали долю экспрессии индивидуальных генов от общего уровня экспрессии всего пула целлюлозосинтаз. Показатель «доля экспрессии» генов целлюлозосинтаз рассчитывали как частное между значением Fpkm целевого гена и Fpkm всего пула генов целлюлозосинтаз.

Результаты и их обсуждение. При анализе генома четырех исследуемых видов растений и генома резуховидки (*Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh.) были идентифицированы гены, содержащие домен Pfam 03552. Всего в геномах данных растений идентифицировали 199 генов и, соответственно, 311 вариантов их транскриптов в составе транскриптомов. При помощи филогенетического анализа дифференцировали гены *CesA*-суперсемейства. Гены, транскрипты которых составляли единый кластер с целлюлозосинтазами *A. thaliana*, были отнесены к *CesA*-генам и далее проанализированы. В результате в геноме тополя обнаружили 17 генов целлюлозосинтаз, эвкалипта – 20, сои – 28 и в геноме фасоли – 15 *CesA*-генов (табл. 2).

RNA-seq эксперименты, анализируемые в данной работе, проводились разными исследователями в разное время и с разными целями, поэтому в них нет единого плана дифференциации тканей и органов растений.

По значению Fpkm для генов целлюлозосинтаз можно сделать вывод, что по уровню экспрессии данных генов исследованные растения существенно различаются между собой. Наиболее сильно *CesA*-гены экспрессируются в гибриде *E. grandis* × *E. urophylla*, слабее всего в растениях тополя. Общий уровень экспрессии генов целлюлозосинтаз в стебле эвкалипта (данные для ксилемы) в 8,2 раза выше, чем в стебле тополя, и в 2,98 раза выше, чем в стебле сои. В листьях эвкалипта – в 3,96 раза выше, чем в листьях тополя, и в 2,47 раз выше, чем в листьях сои.

Общий уровень экспрессии генов целлюлозосинтаз существенно различается в разных органах одного растения, хотя в пуле генов целлюлозосинтаз есть гены, экспрессия которых достаточно стабильна. У исследованных растений в стебле и корне гены целлюлозосинтаз экспрессируются мощнее, чем в листьях. Если сравнивать корень и стебель между собой, то у растений сои и фасоли показатель Fpkm, соответственно, в 1,24 и 1,49 раз выше для стебля, а у тополя в 1,25 раз выше для корня. Для эвкалипта такое сравнение провести не представляется возможным, поскольку отсутствуют данные для корня. При сравнимом общем уровне экспрессии *CesA*-генов в стеблях и корнях следует отметить разный профиль экспрессии *CesA*-генов в данных органах. Если в корне доминируют гены целлюлозосинтаз, ответственные за синтез первичной клеточной стенки (75 % и более от общего пула *CesA*-генов), а гены вторичной клеточной стенки в общем пуле транскриптов составляют не более 25 %, то в стебле доля генов вторичной клеточ-

Т а б л и ц а 2. Гены целлюлозосинтаз, аннотированные в исследуемых геномах

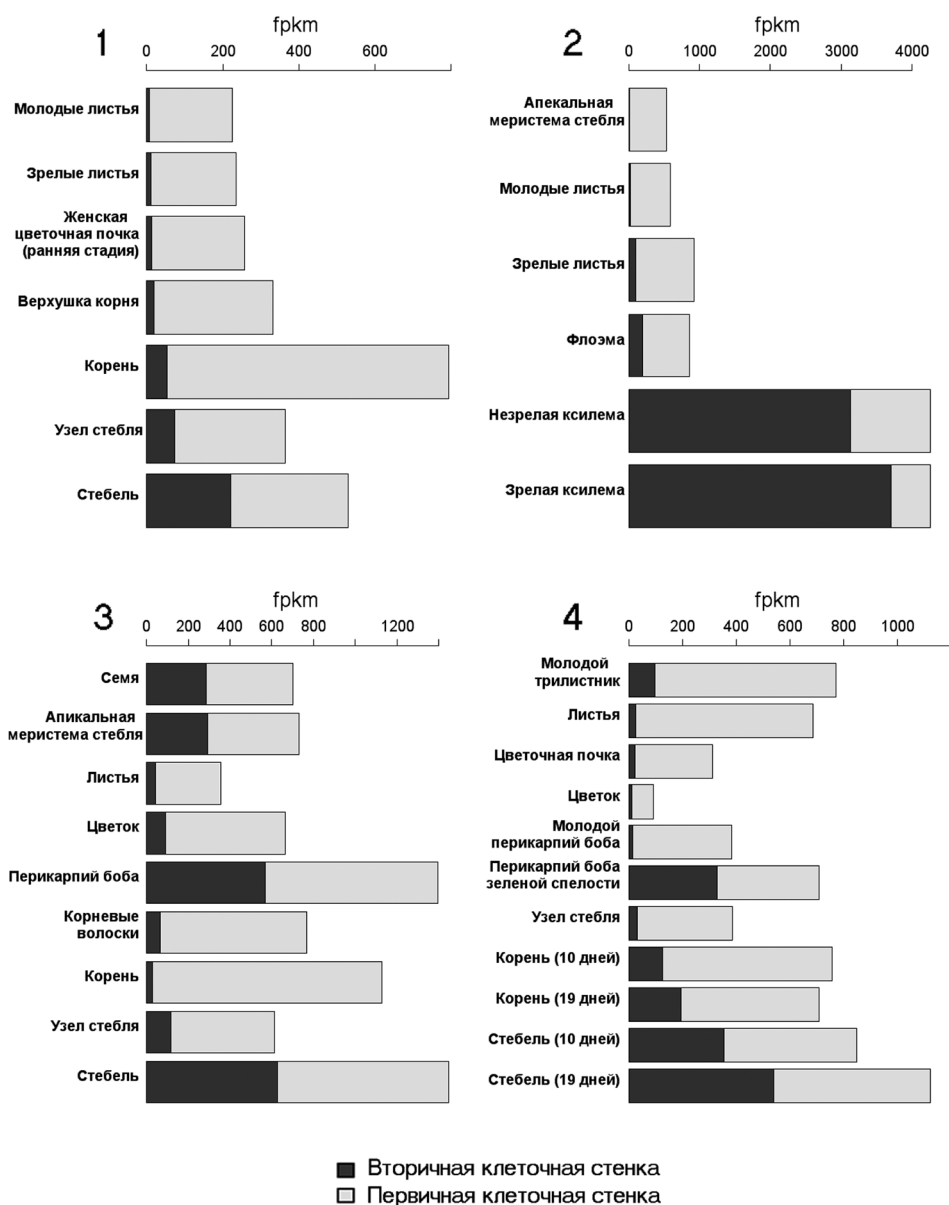
T a b l e 2. Cellulose synthase genes annotated in the genomes

Ген Gene	Код (ID) локуса генов целлюлозосинтаз Locus code (ID) of cellulose synthase genes				
	Резуховидка <i>Arabidopsis</i>	Тополь Poplar	Эвкалипт Eucalyptus	Соя Soybean	Фасоль Common bean
<i>Первичная клеточная стенка</i> <i>Primary cell wall</i>					
<i>CesA1/10</i>	AT2G25540 AT4G32410	Potri.018G029400 Potri.006G251900	Eucgr.C02801 Eucgr.C01769 Eucgr.H00939 Eucgr.J01639 Eucgr.L02402	Glyma.06G069600 Glyma.04G067900	Phvul.009G094200
<i>CesA2/5/6/9</i>	AT5G64740 AT5G09870 AT4G39350 AT2G21770	Potri.005G087500 Potri.007G076500 Potri.005G194200 Potri.002G066600 Potri.005G027600 Potri.013G019800	Eucgr.I00286 Eucgr.F04212 Eucgr.F04216 Eucgr.H02200 Eucgr.H00646 Eucgr.F03635 Eucgr.B01532 Eucgr.B01562 Eucgr.B03971	Glyma.05G187300 Glyma.08G145600 Glyma.02G080900 Glyma.16G165900 Glyma.10G223500 Glyma.16G081000 Glyma.06G316700	Phvul.002G268200 Phvul.004G093300 Phvul.007G081700 Phvul.005G010400
<i>CesA3</i>	AT5G05170	Potri.016G054900 Potri.006G052600 Potri.001G266400 Potri.009G060800	Eucgr.A02372 Eucgr.J01278 Eucgr.G03380	Glyma.09G103000 Glyma.15G275000 Glyma.13G202500 Glyma.12G237000	Phvul.005G022100 Phvul.011G211500
<i>Вторичная клеточная стенка</i> <i>Secondary cell wall</i>					
<i>CesA4</i>	AT5G44030	Potri.002G257900	Eucgr.A01324	Glyma.10G039600 Glyma.13G126000 Glyma.15G157100 Glyma.09G051100 Glyma.08G088400	Phvul.007G190300 Phvul.009G242700 Phvul.002G188600
<i>CesA7</i>	AT5G17420	Potri.018G103900 Potri.006G181900	Eucgr.D00476	Glyma.04G142700 Glyma.06G225400 Glyma.04G153700 Glyma.06G225500 Glyma.02G205800 Glyma.17G072200	Phvul.009G205200 Phvul.009G205100 Phvul.003G154600
<i>CesA8</i>	AT4G18780	Potri.011G069600 Potri.004G059600	Eucgr.C00246	Glyma.06G065000 Glyma.04G063800 Glyma.05G160000 Glyma.08G117500	Phvul.009G090100 Phvul.002G240200

ной стенки выше и составляет 42–47 %. Такое соотношение транскриптов наблюдали в структуре транскриптомов всех проанализированных растений. Даже в апикальной меристеме стебля наблюдали примерно такое же соотношение (61 % экспрессионного пула – гены целлюлозосинтаз первичной клеточной стенки и 39 % – вторичной, рисунок, 3). Следует отметить, что в узлах стебля наблюдали картину, отличную от остальной части стебля. Во-первых, общий уровень транскриптов *CesA*-генов ниже по сравнению с остальной частью стебля, а во-вторых, в пуле транскриптов *CesA*-генов низкая доля генов целлюлозосинтаз вторичной клеточной стенки – 11–18 % (рисунок, 1, 3, 4).

Самая высокая доля генов вторичной клеточной стенки из всех проанализированных экспериментов в ксилеме стебля у гибрида *E. grandis* × *E. urophylla*, здесь она составила 87 %, а уровень экспрессии генов целлюлозосинтаз в данных образцах был самым высоким из всех имеющихся.

Гены целлюлозосинтаз в листьях экспрессируются слабее среди всех вегетативных органов, в пуле *CesA*-генов доминируют гены целлюлозосинтаз первичной клеточной стенки, гены вторичной клеточной стенки составляют не более 14 % (рисунок).



Уровень экспрессии генов целлюлозосинтаз, отвечающих за биогенез первичной и вторичной клеточной стенки тополя (1), эвкалипта (2), сои (3) и фасоли (4)

The expression level of cellulose synthase genes responsible for the biogenesis of the primary and secondary cell wall of poplar (1), eucalyptus (2), soybean (3) and common bean (4)

Из полученных данных можно заключить, что в большинстве случаев экспрессия генов целлюлозосинтаз первичной клеточной стенки доминирует над генами вторичной. Есть образцы, где представленность транскриптов целлюлозосинтаз первичной и вторичной клеточной стенки примерно равна. Такое соотношение установлено для образцов стеблей растений и перикарпия бобов (для фасоли и сои). Только в одном случае был обнаружен паттерн экспрессии *CesA*-генов, в котором гены целлюлозосинтаз вторичной клеточной стенки доминируют над первичной – это образцы ксилемы (зрелой и незрелой) эвкалипта (рисунок, 2).

Видимо, в большинстве клеток растительного организма функционируют гены целлюлозосинтаз, связанные с биогенезом первичной клеточной стенки. *CesA*-гены вторичной клеточной стенки экспрессируются в клетках стебля, а в случае бобовых – в клетках семян и околоплодника. Усиление экспрессии генов вторичной клеточной стенки проявляется, возможно, в тех случаях, где необходимо обеспечение механической функции. Доминирование экспрессии генов вто-

ричной клеточной стенки в общем пуле генов целлюлозосинтаз, видимо, свидетельствует о специализации ткани.

Для каждого из растений имеются гены целлюлозосинтаз с низкой функциональной активностью, доля транскриптов которых в любом из вариантов транскриптомов не превышала 5 %. В случае гибрида *E. grandis* × *E. urophylla* было обнаружено 11 таких генов (Eucgr.H00939, Eucgr.J01639, Eucgr.L02402, Eucgr.F04212, Eucgr.F04216, Eucgr.H02200, Eucgr.H00646, Eucgr.B01532, Eucgr.B01562, Eucgr.B03971 и Eucgr.A02372), для *Phaseolus vulgaris* – 6 (Phvul.007G081700, Phvul.005G01040, Phvul.007G190300, Phvul.002G188600, Phvul.009G205200 и Phvul.002G240200), для *Glycine max* – 7 (Glyma.16G081000, Glyma.06G316700, Glyma.10G039600, Glyma.13G126000, Glyma.08G088400, Glyma.04G142700 и Glyma.05G160000) и один для *Populus trichocarpa* (Potri.006G052600). Транскрипты данных генов не учитывали в последующем анализе. Значения Fpkm для остальных генов целлюлозосинтаз приведены в табл. 3–6.

Среди генов целлюлозосинтаз первичной клеточной стенки тополя невозможно выделить однозначных «лидеров экспрессии». В большинстве случаев доля каждого гена составляла от 5 до 14 %, за исключением последовательности Potri.007G076500 (ген *CesA2/5/6/9*), которая в двух пробах несколько превышала 15 %, и последовательностей Potri.002G066600 и Potri.013G019800, доля которых (кроме транскрипта корня) составляла менее 5 % (табл. 3).

Ряд генов целлюлозосинтаз первичной клеточной стенки отличался достаточно стабильной экспрессией в надземных частях растений. Уровень экспрессии генов Potri.007G076500 (*CesA2/5/6/9*), Potri.005G194200 (*CesA2/5/6/9*), Potri.005G027600 (*CesA2/5/6/9*), Potri.018G029400 (*CesA1/10*), Potri.006G251900 (*CesA1/10*) и Potri.009G060800 (*CesA3*) в таких пробах различался в 1,5–1,8 раза (табл. 3).

Как уже указывалось выше, гены целлюлозосинтаз вторичной клеточной стенки экспрессировались в стебле, и среди них более 15 % пула составляли транскрипты гена Potri.002G257900, который экспрессировался в 1,7–2,2 раз сильнее, чем остальные *CesA*-гены вторичной клеточной стенки.

Т а б л и ц а 3. Экспрессия (Fpkm) отдельных генов целлюлозосинтаз тополя
T a b l e 3. Expression (Fpkm) of individual cellulose synthase genes of poplar

Название гена Gene	ID гена Gene ID	Молодые листья Young leaves	Листья Leaves	Женская цветочная почка (ранняя стадия) Female flower bud (early stage)	Верхушка корня Root tip	Корень Root	Узел стебля Stem node	Стебель Stem internode
<i>Гены первичной клеточной стенки</i> <i>Primary cell wall genes</i>								
<i>CesA2/5/6/9</i>	Potri.005G087500	17	16	15	23	14	27	35
<i>CesA2/5/6/9</i>	Potri.007G076500	34	33	41	49	64	40	42
<i>CesA2/5/6/9</i>	Potri.005G194200	27	23	26	41	88	35	40
<i>CesA2/5/6/9</i>	Potri.002G066600	9	9	9	14	79	18	16
<i>CesA2/5/6/9</i>	Potri.005G027600	13	15	17	19	80	16	13
<i>CesA2/5/6/9</i>	Potri.013G019800	8	7	9	10	59	13	15
<i>CesA1/10</i>	Potri.018G029400	21	26	29	33	103	24	26
<i>CesA1/10</i>	Potri.006G251900	28	30	31	41	63	33	34
<i>CesA3</i>	Potri.016G054900	16	15	11	20	37	24	22
<i>CesA3</i>	Potri.001G266400	13	13	15	19	27	16	17
<i>CesA3</i>	Potri.009G060800	22	29	35	35	105	29	32
<i>Гены вторичной клеточной стенки</i> <i>Secondary cell wall genes</i>								
<i>CesA4</i>	Potri.002G257900	3	4	4	7	18	28	82
<i>CesA8</i>	Potri.004G059600	1	1	2	2	9	13	39
<i>CesA7</i>	Potri.018G103900	2	3	3	5	11	12	37
<i>CesA7</i>	Potri.006G181900	2	3	3	3	10	15	48

П р и м е ч а н и я: ■ – значения Fpkm более 15 % от общего пула *CesA*-генов; ■ – значения Fpkm от 5 до 14 % от общего пула *CesA*-генов; □ – значения Fpkm менее 5 % от общего пула *CesA*-генов.

N o t e s: ■ – Fpkm values are more than 15 % of the total pull of *CesA*-genes; ■ – Fpkm values range from 5 to 14 % of the total pull of *CesA*-genes; □ – Fpkm values are less than 5 % of the total pull of *CesA*-genes.

Среди генов целлюлозосинтаз эвкалипта, отвечающих за синтез первичной клеточной стенки, функционируют четыре гена – Eucgr.I00286 (*CesA2/5/6/9*), Eucgr.F03635 (*CesA2/5/6/9*), Eucgr.C02801 (*CesA1/10*) и Eucgr.G03380 (*CesA3*), причем данные гены экспрессируются достаточно стабильно в разных типах органов и тканей (разница в уровне экспрессии 2,2–3,8 раза). Наиболее стабильно экспрессируется ген Eucgr.I00286, разница экспрессии которого между минимальным значением (листья) и максимальным (незрелая ксилема) составила 2,2 раза (табл. 4). Возможно, такие результаты связаны с отсутствием данных для корня, цветков и плодов, где может меняться профиль экспрессии генов целлюлозосинтаз.

Гены целлюлозосинтаз вторичной клеточной стенки наиболее активно экспрессируются в ксилеме, где функционирует три гена – Eucgr.A01324 (*CesA4*), Eucgr.D00476 (*CesA7*) и Eucgr.C00246 (*CesA8*), последний из которых доминирует (его экспрессия в 3,9 раза выше по сравнению с Eucgr.A01324 и в 3,1 раза – с Eucgr.D00476). Соотношение транскриптов генов *CesA4* : *CesA7* : *CesA8* во флоэме и ксилеме стебля примерно 1 : 1 : 4, что может указывать на соотношение целлюлозосинтазных субъединиц в трансмембранном целлюлозосинтезирующем комплексе. Мы полагаем, что растения эвкалипта могут быть удобной моделью для изучения экспрессии генов биосинтеза целлюлозы (а, возможно, и других полимеров клеточной стенки) ввиду малого количества функционирующих генов и достаточно четких тканеспецифичных изменений в паттерне экспрессии генов.

Т а б л и ц а 4. Экспрессия (Fpkm) отдельных генов целлюлозосинтаз эвкалипта

Table 4. Expression (Fpkm) of individual cellulose synthase genes of eucalyptus

Название гена Gene	ID гена Gene ID	Апикальная меристема стебля Shoot tips	Молодые листья Young leaves	Зрелые листья Mature leaves	Флоэма Phloema	Незрелая ксилема Immature xylem	Ксилема Xylem
<i>Гены первичной клеточной стенки</i> <i>Primary cell wall genes</i>							
<i>CesA2/5/6/9</i>	Eucgr.I00286	134	145	116	187	254	163
<i>CesA2/5/6/9</i>	Eucgr.F03635	75	96	178	80	178	47
<i>CesA1/10</i>	Eucgr.C02801	138	174	309	134	270	104
<i>CesA3</i>	Eucgr.G03380	132	122	163	183	347	156
<i>Гены вторичной клеточной стенки</i> <i>Secondary cell wall genes</i>							
<i>CesA4</i>	Eucgr.A01324	7	9	24	34	506	596
<i>CesA7</i>	Eucgr.D00476	3	4	22	40	641	757
<i>CesA8</i>	Eucgr.C00246	4	12	52	122	1983	2352

Примечания: ■ – значения Fpkm более 15 % от общего пула *CesA*-генов; ■ – значения Fpkm от 5 до 14 % от общего пула *CesA*-генов; □ – значения Fpkm менее 5 % от общего пула *CesA*-генов.

Notes: ■ – Fpkm values are more than 15 % of the total pull of *CesA*-genes; ■ – Fpkm values range from 5 to 14 % of the total pull of *CesA*-genes; □ – Fpkm values are less than 5 % of the total pull of *CesA*-genes.

Экспрессионный профиль генов целлюлозосинтаз сои оказался наиболее сложным для интерпретации (табл. 5). Из его особенностей можно отметить органоспецифичный ген Glyma.10G223500 (*CesA2/5/6/9*), который функционировал в цветке (его транскрипты составляли 49 % от общего пула *CesA*-генов) и более нигде не проявлялся (табл. 5).

Среди генов целлюлозосинтаз первичной клеточной стенки только для генов Glyma.06G069600 (*CesA1/10*), Glyma.12G237000 (*CesA3*) и Glyma.16G165900 (*CesA2/5/6/9*) были установлены случаи, когда доля их экспрессии превышала 15 % в общем пуле генов. Для гена Glyma.06G069600 это были транскриптомы листьев, корня, корневых волосков и узлов стебля, для гена Glyma.12G237000 – листьев и семян, для Glyma.16G165900 – корня. Большинство же генов вносили не более 14 % экспрессионного пула. Возможно, такое обстоятельство связано с эволюционно недавним удвоением генома сои [15], что привело к удвоению функционирующих генов и, как следствие, снижению доли транскриптов каждого из них.

Во всех рассмотренных экспериментах каждый из *CesA*-генов вторичной клеточной стенки вносил менее 15 % в общий экспрессионный пул. Максимальную долю (12 %) в общий пул целлюлозосинтаз вносил ген Glyma.09G051100 (*CesA4*) при экспрессии в перикарпиях бобов. Среди

Таблица 5. Экспрессия (Fpkm) отдельных генов целлюлозысинтазы сои
 Table 5. Expression (Fpkm) of individual cellulose synthase genes of soybean

Название гена Gene	ID гена Gene ID	Семя Seed	Апикальная меристема стебля Stem apical meristem	Листья Leaves	Цветок Flower	Перикарпий боба Pod	Корневые волоски Root hairs	Корень Root	Узел стебля Stem modules	Стебель Stem
<i>Гены первичной клеточной стенки Primary cell wall genes</i>										
<i>CesA2/5/6/9</i>	Glyma.05G187300	45	56	34	25	88	92	98	66	101
<i>CesA2/5/6/9</i>	Glyma.08G145600	29	33	21	10	56	50	52	26	65
<i>CesA2/5/6/9</i>	Glyma.02G080900	21	20	24	5	52	36	139	45	84
<i>CesA2/5/6/9</i>	Glyma.16G165900	48	32	36	5	98	62	228	50	88
<i>CesA2/5/6/9</i>	Glyma.10G223500	12	33	2	327	28	18	32	7	44
<i>CesA1/10</i>	Glyma.06G069600	51	79	56	37	164	159	179	99	157
<i>CesA1/10</i>	Glyma.04G067900	34	42	41	29	82	65	123	49	72
<i>CesA3</i>	Glyma.09G103000	15	26	6	6	47	107	151	54	64
<i>CesA3</i>	Glyma.15G275000	14	25	6	14	40	70	78	49	55
<i>CesA3</i>	Glyma.13G202500	40	32	21	52	44	12	6	12	23
<i>CesA3</i>	Glyma.12G237000	107	59	63	65	127	32	11	37	65
<i>Гены вторичной клеточной стенки Secondary cell wall genes</i>										
<i>CesA4</i>	Glyma.09G051100	70	59	9	6	169	15	4	24	133
<i>CesA8</i>	Glyma.06G065000	34	16	7	2	77	7	2	15	66
<i>CesA8</i>	Glyma.08G117500	17	69	0	2	1	3	5	4	37
<i>CesA7</i>	Glyma.06G225500	82	83	8	43	90	9	8	20	107

Примечания: ■ – значения Fpkm более 15 % от общего пула *CesA*-генов; ■ – значения Fpkm от 5 до 14 % от общего пула *CesA*-генов; □ – значения Fpkm менее 5 % от общего пула *CesA*-генов.

Notes: ■ – Fpkm values are more than 15 % of the total pull of *CesA*-genes; ■ – Fpkm values range from 5 to 14 % of the total pull of *CesA*-genes; □ – Fpkm values are less than 5 % of the total pull of *CesA*-genes.

Таблица 6. Экспрессия (Fpkм) отдельных генов целлюлозосинтаз фасоли
 Table 6. Expression (Fpkm) of individual cellulose synthase genes of common bean

Название гена Gene	ID гена Gene ID	Молодой трилистник Young trifoliate	Листья Leaves	Цветочная почка Flower buds	Цветок Flowers	Перикарпий молодого боба Young pods	Перикарпий боба зеленой спелости Pericarp of green mature pods	Узел стебля Stem nodules	Корень (10 дн.) Root (10 days)	Корень (19 дн.) Root (19 days)	Стебель (10 дн.) Stem (10 days)	Стебель (19 дн.) Stem (19 days)
<i>Гены первичной клеточной стенки Primary cell wall genes</i>												
CesA2/5/6/9	Phvul.002G268200	197	191	58	11	81	61	75	151	106	102	113
CesA2/5/6/9	Phvul.004G093300	72	48	30	16	42	32	38	107	88	80	119
CesA1/10	Phvul.009G094200	204	213	115	25	128	151	111	166	150	156	185
CesA3	Phvul.005G022100	124	105	60	15	82	62	84	181	132	121	118
CesA3	Phvul.011G211500	66	88	24	13	29	68	44	22	30	28	38
<i>Гены вторичной клеточной стенки Secondary cell wall genes</i>												
CesA4	Phvul.009G242700	49	12	10	6	5	138	13	58	82	160	231
CesA8	Phvul.009G090100	18	6	5	2	2	45	5	22	34	66	96
CesA7	Phvul.009G205100	24	5	5	3	2	81	5	16	25	46	76
CesA7	Phvul.003G154600	3	2	3	1	5	64	5	20	30	73	90

Примечания: ■ – значения Fpkм более 15 % от общего пула CesA-генов; ■ – значения Fpkм от 5 до 14 % от общего пула CesA-генов; □ – значения Fpkм менее 5 % от общего пула CesA-генов.

Notes: ■ – Fpkм values are more than 15 % of the total pull of CesA-genes; ■ – Fpkм values range from 5 to 14 % of the total pull of CesA-genes; □ – Fpkм values are less than 5 % of the total pull of CesA-genes.

CesA-генов вторичной клеточной стенки этот же ген наиболее интенсивно экспрессировался в стебле сои (9 %) наряду с геном Glyma.06G225500 (*CesA7*) – 7 %.

При анализе данных RNA-seq *Phaseolus vulgaris* установили, что из 15 генов целлюлозосинтаз, имеющих в геноме, функционирует 9, из которых 5 – *CesA*-гены первичной клеточной стенки и 4 – вторичной (табл. 2, 6).

Среди генов целлюлозосинтаз первичной клеточной стенки наиболее сильно экспрессировались три гена – Phvul.002G268200 (*CesA2/5/6/9*), Phvul.009G094200 (*CesA1/10*) и Phvul.005G022100 (*CesA3*). Экспрессия данных генов достаточно стабильная во всех вегетативных органах (включая и корень) и различается в разных образцах в 1,9–2,6 раза. В цветках снижается общий уровень экспрессии генов целлюлозосинтаз и перераспределяются доли отдельных генов. При созревании плодов, в перикарпиях бобов, а также в стебле увеличивается экспрессия генов целлюлозосинтаз вторичной клеточной стенки, среди которых лидирует ген Phvul.009G242700 (*CesA4*). Данный ген также функционирует и в корнях, где представленность его транскриптов доходит до 12 % от общего пула генов целлюлозосинтаз (табл. 6).

При анализе профилей экспрессии *CesA*-генов можно уловить две альтернативные модели их функционирования, которые наиболее четко проявляются при экспрессии генов целлюлозосинтаз первичной клеточной стенки. Первая модель характеризуется наличием доминирующих генов целлюлозосинтаз (эвкалипт и фасоль), доля экспрессии каждого из которых может достигать 15 % и более. В таком случае экспрессия трех генов дает более 50 % пула экспрессии *CesA*-генов и можно говорить о «лидерах экспрессии». Во второй альтернативной модели нет «лидеров экспрессии», экспрессионный пул *CesA*-генов разделен между 8–10 генами, каждый из которых имеет менее 15 % в общем пуле. Возможно, этот факт отражает филогенетическую историю вида, а именно – события удвоения генома с сохранением функциональной активности удвоенных копий генов. В таком случае модель экспрессии *CesA*-генов связана с наличием или отсутствием событий полиплоидизации в процессе генезиса данного вида растений.

Заключение. Таким образом, в работе проанализированы транскриптомы различных органов и тканей четырех растений – тополя (*Populus trichocarpa*), эвкалипта (гибрид *E. grandis* × *E. urophylla*), сои (*Glycine max*) и фасоли (*Phaseolus vulgaris*). Установлено, что по уровню экспрессии генов целлюлозосинтаз исследованные растения существенно различаются между собой. Наиболее сильно *CesA*-гены экспрессируются в растениях эвкалипта, слабее всего – тополя. Также уровень экспрессии данных генов различается в органах и тканях одного растения, в стебле и корне гены целлюлозосинтаз экспрессируются сильнее, чем в листьях. Кроме количественных в органах растений отмечены и качественные различия в профиле экспрессии *CesA*-генов. В листьях и корне доля генов целлюлозосинтаз, ответственных за синтез вторичной клеточной стенки, составляет не более 25 % от общего пула *CesA*-генов, а в стебле – 42 % и более.

Транскрипционные профили *CesA*-генов растительных органов и тканей можно разделить на три группы. В первую группу включены образцы, в которых транскрипты генов целлюлозосинтаз, отвечающих за синтез первичной клеточной стенки, существенно преобладают (75 % и более) над уровнем транскриптов вторичной клеточной стенки. Такие транскрипционные профили характерны для листьев, корней, цветков. Вторую группу составляют образцы с примерно равными уровнями экспрессии генов вторичной (40–50 %) и первичной (50–60 %) клеточной стенки. Это соотношение установлено для образцов стеблей растений и перикарпия бобов (для фасоли и сои). В третью группу входят образцы, в которых транскрипты генов вторичной клеточной стенки преобладали (73 % и более) над первичными (ксилема эвкалипта).

Мы полагаем, что растения эвкалипта могут быть удобной моделью для изучения экспрессии генов биосинтеза целлюлозы (а, возможно, и других полимеров клеточной стенки) ввиду малого количества функционирующих генов и достаточно четких тканеспецифичных изменений в паттерне экспрессии генов.

При оценке функциональной активности генов целлюлозосинтаз установили альтернативные стратегии функционирования генов целлюлозосинтаз. Для транскриптомов фасоли и эвкалипта характерно наличие «доминирующих» генов, которые дают более 50 % пула экспрессии генов целлюлозосинтаз. В случае тополя и сои экспрессионный пул распределен между боль-

шим числом генов, на каждый из которых приходится менее 15 % от общего числа транскриптов. Возможно, стратегия экспрессии *CesA*-генов отражает процесс филогенеза исследуемых геномов, а именно – сравнительно недавнюю их полиплоидизацию, которая привела к увеличению копий функционирующих генов и снижению доли транскриптов каждого из них.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Беларуси (договор № Б15УК/А-041) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Б15М-101).

Acknowledgement. The work was sponsored by the National Academy of Sciences of Belarus (Agreement no. Б15УК/А-041) and Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Agreement no. Б15М-101).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. JGI Phytozome 10.3 [Electronic resource]. – Mode of access: <http://phytozome.jgi.doe.gov>. – Date of access: 12.10.2015.
2. Wang, Z. RNA-Seq: a revolutionary tool for transcriptomics / Z. Wang, M. Gerstein, M. Snyder // *Nature reviews genetics*. – 2009. – Vol. 10, N 1. – P. 57–63.
3. Giorgi, F. M. Comparative study of RNA-seq- and microarray-derived coexpression networks in *Arabidopsis thaliana* / F. M. Giorgi, C. Del Fabbro, F. Licausi // *Bioinformatics*. – 2013. – Vol. 29, N 6. – P. 717–724.
4. Chu, Y. RNA Sequencing: Platform Selection, Experimental Design, and Data Interpretation / Y. Chu, D. R. Corey // *Nucleic Acid Therapeutics*. – 2012. – Vol. 22, N 4. – P. 271–274.
5. Wakasa, Y. RNA sequencing-mediated transcriptome analysis of rice plants in endoplasmic reticulum stress conditions / Y. Wakasa, Y. Oono, Sh. Yazawa // *BMC Plant Biology*. – 2014. – Vol. 14. – P. 101.
6. RNA-Seq Analysis of the Response of the Halophyte, *Mesembryanthemum crystallinum* (Ice Plant) to High Salinity / H. Tsukagoshi [et al.] // *PLoS ONE*. – 2015. – Vol. 10, N 2. – e0118339. doi.org/10.1371/journal.pone.0118339.
7. Горшкова, Т. А. Растительная клеточная стенка как динамическая система / Т. А. Горшкова. – Москва, 2007. – 429 с.
8. RNA-Seq data from Phytozome [Electronic resource]. – Mode of access: <http://phytozome.jgi.doe.gov/phytomine/aspect.do?name=Expression>. – Date of access: 12.10.2015.
9. Biomart [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.biomart.org/>. – Date of access: 12.10.2015.
10. EMBL-EBL: Family: Cellulose_synt (PF03552) [Electronic resource]. – Mode of access: http://pfam.xfam.org/family/Cellulose_synt#tabview=tab0. – Date of access: 12.10.2015.
11. EMBL-EBL: MUSCLE. Multiple Sequence Alignment [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.ebi.ac.uk/Tools/msa/muscle/>. – Date of access: 12.10.2015.
12. EMBL-EBL: ClustalW2 – Phylogeny [Electronic resource]. – Mode of access: http://www.ebi.ac.uk/Tools/phylogeny/clustalw2_phylogeny/. – Date of access: 12.10.2015.
13. ATGC: South of France bioinformatics platform [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.atgc-montpellier.fr/phyml/>. – Date of access: 12.10.2015.
14. Transcript assembly and quantification by RNA-Seq reveals unannotated transcripts and isoform switching during cell differentiation / C. Trapnell [et al.] // *Nat. Biotechnol.* – 2010. – Vol. 28, N 5. – P. 511–515. doi.org/10.1038/nbt.1621.
15. Genome sequence of the palaeopolyploid soybean / J. Schmutz [et al.] // *Nature*. – 2010. – Vol. 463. – P. 178–183. doi.org/10.1038/nature08670.

References

1. JGI Phytozome 10.3. Available at: <http://phytozome.jgi.doe.gov> (accessed 12 October 2015).
2. Wang Z., Gerstein M., Snyder M. RNA-Seq: a revolutionary tool for transcriptomics. *Nature reviews genetics*, 2009, vol. 10, no. 1, pp. 57–63. doi: 10.1038/nrg2484.
3. Giorgi F. M., Del Fabbro C., Licausi F. Comparative study of RNA-seq- and microarray-derived coexpression networks in *Arabidopsis thaliana*. *Bioinformatics*, 2013, vol. 29, no. 6, pp. 717–724. doi: 10.1093/bioinformatics/btt053.
4. Chu Y., Corey D. R. RNA Sequencing: Platform Selection, Experimental Design, and Data Interpretation. *Nucleic Acid Therapeutics*, 2012, vol. 22, no. 4, pp. 271–274. doi: 10.1089/nat.2012.0367.
5. Wakasa Y., Oono Y., Yazawa Sh. RNA sequencing-mediated transcriptome analysis of rice plants in endoplasmic reticulum stress conditions. *BMC Plant Biology*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 101. doi: 10.1186/1471-2229-14-101.
6. Tsukagoshi H., Suzuki T., Nishikawa K., Agarie S., Ishiguro S., Higashiyama T. RNA-Seq Analysis of the Response of the Halophyte, *Mesembryanthemum crystallinum* (Ice Plant) to High Salinity. *PLoS ONE*, 2015, vol. 10, no. 2, e0118339. doi:10.1371/journal.pone.0118339.
7. Gorshkova T. A. *Plant cell wall as a dynamic system*. Moscow, 2007. 429 p. (in Russian)
8. RNA-Seq data from Phytozome. Available at: <http://phytozome.jgi.doe.gov/phytomine/aspect.do?name=Expression> (accessed 12 October 2015).
9. Biomart. Available at: <http://www.biomart.org/> (accessed 12 October 2015).
10. EMBL-EBL: Family: Cellulose_synt (PF03552). Available at: http://pfam.xfam.org/family/Cellulose_synt#tabview=tab0 (accessed 12 October 2015).
11. EMBL-EBL: MUSCLE. Multiple Sequence Alignment. Available at: <https://www.ebi.ac.uk/Tools/msa/muscle/> (accessed 12 October 2015).

12. EMBL-EBL: ClustalW2 – Phylogeny. Available at: http://www.ebi.ac.uk/Tools/phylogeny/clustalw2_phylogeny/ (accessed 12 October 2015).

13. ATGC: South of France bioinformatics platform. Available at: <http://www.atgc-montpellier.fr/phyml/> (accessed 12 October 2015).

14. Trapnell C., Williams B. A., Pertea G., Mortazavi A., Kwan G., van Baren M. J., Salzberg S. L., Wold B. J., Pachter L. Transcript assembly and quantification by RNA-Seq reveals unannotated transcripts and isoform switching during cell differentiation. *Nature Biotechnology*, 2010, vol. 28, no. 5, pp. 511–515. doi: 10.1038/nbt.1621.

15. Schmutz J., Cannon S. B., Schlueter J., Ma J., Mitros T., Nelson W., Hyten D. L., Song Q., Thelen J. J., Cheng J., Xu D., Hellsten U., May G. D., Yu Y., Sakurai T., Umezawa T., Bhattacharyya M. K., Sandhu D., Valliyodan B., Lindquist E., Peto M., Grant D., Shu S., Goodstein D., Barry K., Futrell-Griggs M., Abernathy B., Du J., Tian Z., Zhu L., Gill N., Joshi T., Libault M., Sethuraman A., Zhang X.-C., Shinozaki K., Nguyen H. T., Wing R. A., Cregan P., Specht J., Grimwood J., Rokhsar D., Stacey G., Shoemaker R. C., Jackson S. A. Genome sequence of the palaeopolyploid soybean. *Nature*, 2010, vol. 463, pp. 178–183. doi:10.1038/nature08670.

Информация об авторах

Подвицкий Тимофей Александрович – магистр биоинформатики, магистр биологических наук, мл. науч. сотрудник, Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tsimafeipadvitski@gmail.com.

Галиновский Дмитрий Валентинович – канд. биол. наук, науч. сотрудник, Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: D.Galinousky@igc.by.

Анисимова Наталья Владимировна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: N.Anisimova@igc.by.

Хотылева Любовь Владимировна – академик, д-р биол. наук, профессор, гл. науч. сотрудник, Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: L.Khotyleva@igc.by.

Кильчевский Александр Владимирович – член-корреспондент, д-р биол. наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kilchev@presidium.bas-net.by.

Для цитирования

Транскриптомный анализ генов целлюлозосинтазы высших растений по данным РНК-секвенирования / Т. А. Подвицкий [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 72–83.

Information about the author

Padvitski Tsimafei Alyksandravich – Master of Bioinformatics, Master of Biology, Junior researcher, Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsimafeipadvitski@gmail.com.

Galinousky Dmitry Valentinovich – Ph. D. (Biology), Researcher, Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: D.Galinousky@igc.by.

Anisimova Natallia Vladimirovna – Ph. D. (Biology), Senior researcher, Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: N.Anisimova@igc.by.

Khotyleva Liubov Vladimirovna – Academician, D. Sc. (Biology), Professor, Chief researcher, Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: L.Khotyleva@igc.by.

Kilchevsky Alexander Vladimirovich – Corresponding Member, D. Sc. (Biology), Professor, Head of Laboratory, Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kilchev@presidium.bas-net.by.

For citation

Padvitski Ts. A., Galinousky D. V., Anisimova N. V., Khotyleva L. V., Kilchevsky A. V. Transcriptome analysis of higher plants cellulose synthase genes using RNA-sequencing data. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 72–83. (in Russian)

Академик Н. А. Ламан¹, К. Р. Кем¹, академик В. А. Хрипач², А. Ф. Судник¹

¹Институт экспериментальной ботаники им. В. Ф. Купревича НАН Беларуси,
Минск, Республика Беларусь

²Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

ВЛИЯНИЕ ИНКРУСТАЦИИ СЕМЯН СМЕСЯМИ N-ФОСФОНОМЕТИЛГЛИЦИНА И ЭПИБРАССИНОЛИДА НА РОСТ РАСТЕНИЙ

Исследована зависимость действия N-фосфонометилглицина в ингибирующей дозе в смеси с эпибрасинолидом в широком диапазоне концентраций на рост корневой системы проростков льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L.) и ярового ячменя (*Hordeum vulgare* L.). Установлена видовая и сортовая специфичность ростовых реакций на обработку семян такими смесями. Обнаружен диапазон концентраций эпибрасинолида, в котором его взаимодействие с N-фосфонометилглицином выражено максимально, что характеризуется усилением (на проростках ярового ячменя) либо ослаблением (на проростках льна-долгунца) ингибирующего эффекта глифосата на корневую систему.

Ключевые слова: ячмень, лен-долгунец, глифосат, N-фосфонометилглицин, брасиностероиды, эпибрасинолид, инкрустация, доза–эффект, рост, ингибирование, стимуляция.

Academician N. A. Laman¹, K. R. Kem¹, academician V. A. Khripach², A. F. Sudnik¹

¹V. F. Kuprevich Institute of Experimental Botany of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

²Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

INFLUENCE OF SEEDS INCRUSTATION BY N-PHOSPHONOMETHYLGLYCINE AND EPIBRASSINOLIDE MIXTURES ON THE PLANT GROWTH

The dependence of action of an inhibitory dose of N-phosphonomethylglycine mixed with epibrassinolide over a wide concentration range, on the root growth of flax (*Linum usitatissimum* L.) and barley (*Hordeum vulgare* L.) seedlings is studied. Specific and varietal specificity of growth responses to the incrustation of seeds by such mixtures is identified. The epibrassinolide concentration range, in which its interaction with N-phosphonomethylglycine is most expressed, is detected. It is characterized by the intensification (in spring barley seedlings) or the weakening (in flax seedlings) of the inhibitory effect of glyphosate on the root system.

Keywords: barley, flax, glyphosate, N-phosphonomethylglycine, brassinosteroids, epibrassinolide, incrustation, dose–response, growth, inhibition, stimulation.

Введение. Проблема исследований степени проявления эффекта, регистрируемого при воздействии заданной дозы токсического вещества (и других факторов), определяется как зависимость «доза–эффект». Она является основополагающей в исследованиях проявления зависимости реакции организма от дозы при разработке лекарственных препаратов, новых БАВ и их композиций [1]. Как правило, в широком диапазоне концентраций зависимость «доза–эффект» имеет не линейный (монотонный), а би- или полимодальный характер. Задача еще более усложняется, если речь идет об анализе зависимости «доза–эффект» при одновременном воздействии двух и более соединений.

В последние годы актуальны исследования по синтезу и использованию биологически активных антидотов, ПАВ, потенциальных синергистов как компонентов композиций с пестицидами. Включение таких ингредиентов в смеси позволило бы, например, снизить токсическое действие пестицидов на культурные растения, или наоборот, повысить эффективность действия фунгицидов на патогены.

Наибольшее количество исследований по затронутой проблеме выполнено радиобиологами. Обобщение многочисленных научных результатов по комбинированному воздействию ионизирующих излучений с различными другими вредными факторами окружающей среды химической, биологической или физической природы позволило выявить ряд универсальных закономерностей.

Во-первых, при комбинированных воздействиях может наблюдаться аддитивное (независимое), синергическое (взаимное усиление) или антагонистическое (ослабление суммарного эффекта) взаимодействия. Во-вторых, независимо от природы действующих агентов и анализируемого биообъекта синергизм максимален при одновременном применении агентов. В-третьих, существует оптимальная доза ионизирующего излучения, при которой синергическое усиление радиационного эффекта максимально, если сохраняется постоянная доза другого агента, участвующего в комбинации. Увеличение или уменьшение дозы ионизирующего излучения по сравнению с оптимальной приводит к уменьшению синергизма. В-четвертых, при вариации доз обоих агентов существует определенное (оптимальное) соотношение доз воздействующих агентов, при котором синергизм максимален [2].

Ранее выполненные в Институте экспериментальной ботаники им. В. Ф. Купревича НАН Беларуси исследования показали, что совместное действие брассиностероидов (БС) и фунгицидов приводит к снижению токсического эффекта последних на рост и развитие озимого рапса [3]. С учетом этого было сделано предположение о возможном проявлении эффектов взаимодействия между БС и неселективным гербицидом N-фосфометилглицином (глифосатом). Интерес к глифосату обусловлен еще и тем, что в последние годы интенсивно развиваются исследования по выявлению у него и других гербицидов эффекта гормезиса [4; 5], а также явления синергизма в композициях N-фосфометилглицина с рядом физиологически активных веществ.

Цель исследования – выявление зависимости в действии смесей БС (эпибрассинолид) и N-фосфометилглицина в ингибирующей дозе на рост корневой системы и надземной части проростков сельскохозяйственных растений.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования были семена и проростки льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L.) сорта Ласка и Веста и ярового ячменя (*Hordeum vulgare* L.) сорта Радзимич и Фэст.

Насыщенный водный раствор эпибрассинолида в концентрации 10^{-5} М был любезно предоставлен лабораторией химии стероидов Института биоорганической химии НАН Беларуси. Методом разбавления с шагом 1,25 раза был получен диапазон концентраций от 10^{-5} М до 10^{-9} М в 1 %-ном водном растворе пленкообразователя Гисинар (сополимер натриевой соли акриловой кислоты с акрилатом натрия), т. е. концентрация БС от 1 к 42 варианту изменялась в 10000 раз.

На основе результатов предыдущих исследований был сделан вывод о том, что концентрацией N-фосфометилглицина, наиболее информативной для определения влияния совместного воздействия глифосата и широкого диапазона концентраций эпибрассинолида является та, при которой ингибирование роста корневой системы проростков относительно контроля составляет около 40–60 % [6]. В этом случае предполагаемые эффекты взаимодействия компонентов смеси на ростовых реакциях как положительные, так и отрицательные будут наиболее выражены. С учетом этого, концентрация глифосата в опыте составляла $3,3 \cdot 10^{-2}$ М (0,055 %) для льна-долгунца сорта Ласка и $5,5 \cdot 10^{-2}$ М (0,085 %) для ярового ячменя сортов Радзимич, Фэст и льна-долгунца сорта Веста.

Опыт включал 42 варианта БС в четырехкратной повторности и два контроля в восьмикратной повторности – контроль-1 (глифосат в концентрации $3,3 \cdot 10^{-2}$ М или $5,5 \cdot 10^{-2}$ М соответственно культуре) и контроль-2 (1 %-ный раствор Гисинара). Инкрустацию семян проводили вручную в стеклянной посуде. Расход рабочего раствора – 20 мкл/г семян.

Проращивали семена в бумажных рулонах по методике проращивания плоских и мелких семян, описанной в [7] с модификацией [3; 8], оценку физиологического состояния проростков – по [9]. Всхожесть определяли по ГОСТ 12038–84 [10]. Рулоны выдерживали 2 суток в термостате ТПС-2 при постоянной температуре 22 °С, на 3-е сутки выставляли в условия искусственного освещения интенсивностью 7,5 тыс. люкс (16 ч – свет, 8 ч – темнота).

Измерения длины корня и надземной части проводили на 3, 5, 7 и 9-е сутки. Содержание сухого вещества и массу 10 проростков измеряли на 7-е сутки. Для определения биометрических показателей при каждом измерении брали по 15 проростков из каждого варианта и по 30 проростков из контролей. Статистическая обработка проводилась с помощью стандартного пакета Excel.

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что всхожесть семян независимо от концентрации БС составила 98 %, как и в контроле. Энергия прорастания была также на уровне 98 % для всех вариантов.

Установлены диапазоны концентраций эпибрасинолида, в пределах которых наблюдается максимальный эффект его взаимодействия с N-фосфометилглицином, проявляющийся как в снятии ингибирующего действия глифосата на рост корней, так и в его усилении.

Для сортов ярового ячменя диапазон концентраций эпибрасинолида, в котором наблюдается значительное усиление ингибирования роста корневой системы проростков по отношению к контролю без БС, составляет $4,7 \cdot 10^{-8}$ – $2,8 \cdot 10^{-7}$ М для сорта Радзимич и $3,4 \cdot 10^{-8}$ – $2,8 \cdot 10^{-7}$ М для сорта Фэст.

Так, у сорта Радзимич в варианте с обработкой семян глифосатом длина корневой системы составляет 47,4 % по отношению к контролю (1 %-ный раствор Гисинара), в то время как в варианте смесь глифосата с БС в концентрации $1,15 \cdot 10^{-7}$ М – 35,3 %, т. е. подавление роста корневой системы проростков ячменя усилилось по отношению к варианту с чистым глифосатом (0,085 %) на 12,1 % (рис. 1).

Еще более явные различия наблюдаются у сорта Фэст (рис. 2). Так, при обработке семян глифосатом без БС длина корневой системы составляет 67,5 % по отношению к контролю (1 %-ный раствор Гисинара), а в варианте смесь глифосата с БС в концентрации $2,25 \cdot 10^{-7}$ М – 25,0 %, т. е. подавление роста корневой системы проростков ячменя усилилось по отношению к варианту с чистым глифосатом (0,085 %) на 42,5 %. Следует отметить, что в случае с сортом Фэст усиление ингибирования роста корневой системы по сравнению с вариантом без эпибрасинолида отмечается по всему диапазону используемых концентраций БС и составляет от 2,6 до 21,7 % (без учета диапазона резкого ингибирования роста), однако в диапазоне концентраций эпибрасинолида от $3,4 \cdot 10^{-8}$ М до $2,8 \cdot 10^{-7}$ М оно максимально.

У льна-долгунца диапазон концентраций эпибрасинолида, при совместном применении которого с глифосатом наблюдалось значительное уменьшение ингибирующего эффекта гербицида на рост корневой системы проростков, равен $9,2 \cdot 10^{-8}$ – $6,9 \cdot 10^{-7}$ М для сорта Веста и $5,9 \cdot 10^{-8}$ – $4,4 \cdot 10^{-7}$ М для сорта Ласка. Эффект составляет 25,6 % к контролю (0,085 % глифосата) для сорта Веста и 20,9 % к контролю (0,055 % глифосата) для сорта Ласка. Различия показателей являются статистически достоверными (рис. 3 и 4). Необходимо отметить, что для сорта Веста характерно снижение ингибирования роста корня на всем диапазоне используемых концентраций эпибрасинолида по сравнению с вариантом без БС (0,085 % глифосата).

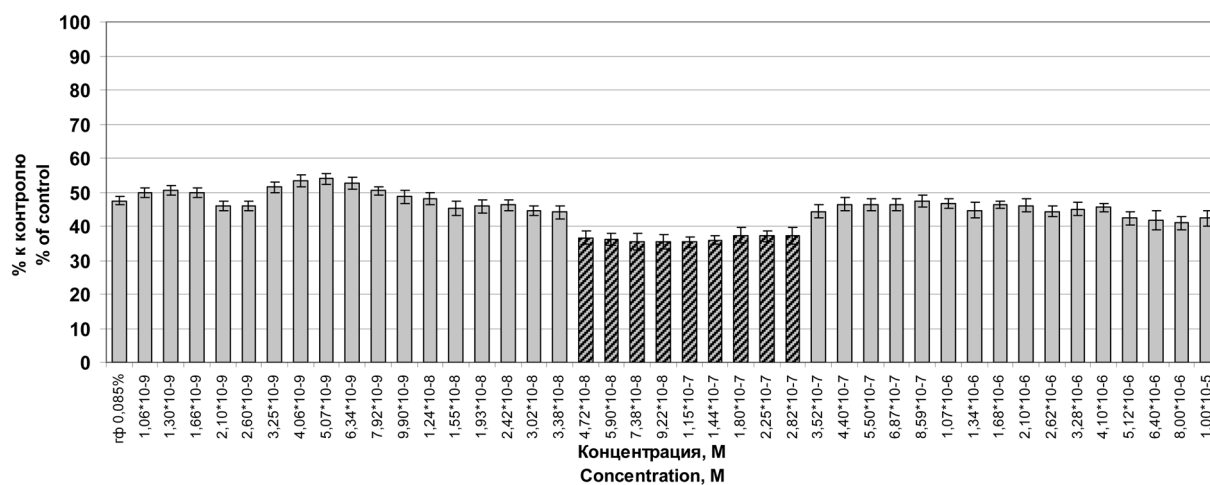


Рис. 1. Зависимость длины корня от концентрации БС у ярового ячменя сорта Радзимич при концентрации глифосата 0,085 %, выраженная в процентном отношении к контролю (1 % Гисинар)

Fig. 1. The dependence of the root length of BS concentrations in spring barley cv. Radzimich, at a concentration of 0.085 % glyphosate, expressed as a percentage of control (1 % Gisinar)

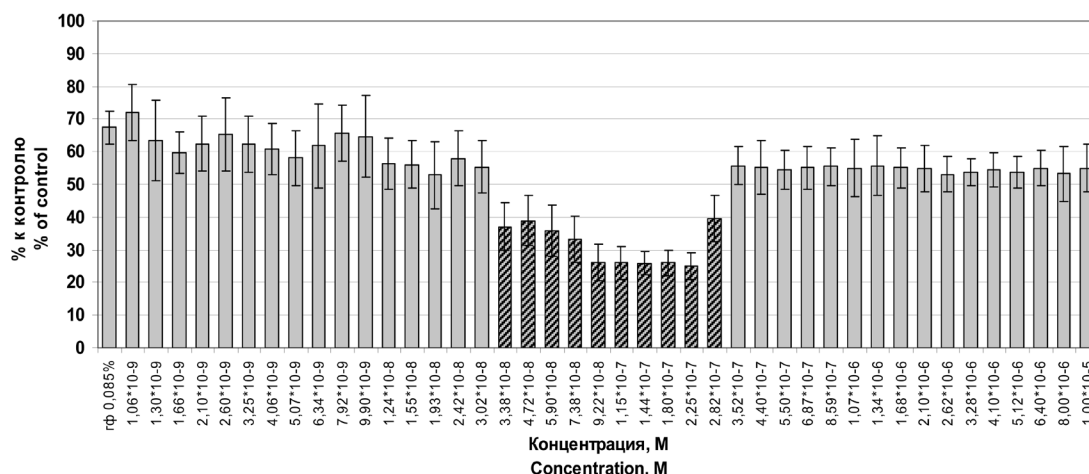


Рис. 2. Зависимость длины корня от концентрации БС у ярового ячменя сорта Фэст при концентрации глифосата 0,085 %, выраженная в процентном отношении к контролю (1 % Гисинар)

Fig. 2. The dependence of the root length of BS concentrations in spring barley cv. Fest, at a concentration of 0.085 % glyphosate, expressed as a percentage of control (1 % Gisinar)

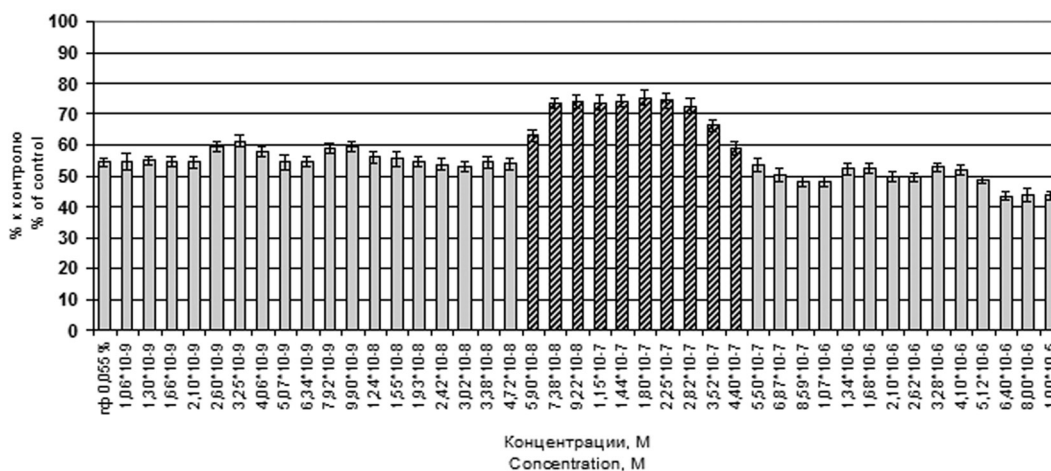


Рис. 3. Зависимость длины корня от концентрации БС у сорта льна-долгунца Ласка при концентрации глифосата 0,055 %, выраженная в процентном отношении к контролю (1 % Гисинар)

Fig. 3. The dependence of the root length of BS concentrations in flax cv. Laska, at a concentration of 0.055 % glyphosate, expressed as a percentage of control (1 % Gisinar)

Что касается надземной части проростков, то колебания биометрических показателей по вариантам на 9-е сутки опыта были незначительны у сортов льна-долгунца и составляли от 96,1 до 102,2 % по отношению к контролю у сорта Ласка и от 96,9 до 105,0 % у сорта Веста и находились в пределах ошибки опыта.

Влияние сочетания различных концентраций эпибрасинолида с глифосатом на длину надземной части проростков ярового ячменя было более выраженным (от 84,4 до 100,8 % к контролю), однако существенно меньше, чем изменения длины корневой системы. Это объясняется более высокой чувствительностью ростовой реакции корней к действию глифосата.

Масса 10 проростков у обоих сортов льна-долгунца на 9-е сутки опыта изменялась незначительно, лишь немного увеличиваясь в вариантах, где наблюдается снятие ингибирующего действия глифосата на рост корневой системы, тогда как гистограмма массы 10 проростков ярового ячменя практически соответствует гистограмме зависимости длины корня от концентрации эпибрасинолида.

Наблюдаемые изменения можно объяснить тем, что массу 10 проростков льна-долгунца по большей части составляет надземная часть, длина которой варьирует слабо, а масса 10 проростков ярового ячменя определяется в равной мере как массой надземной части, так и корневой системы.

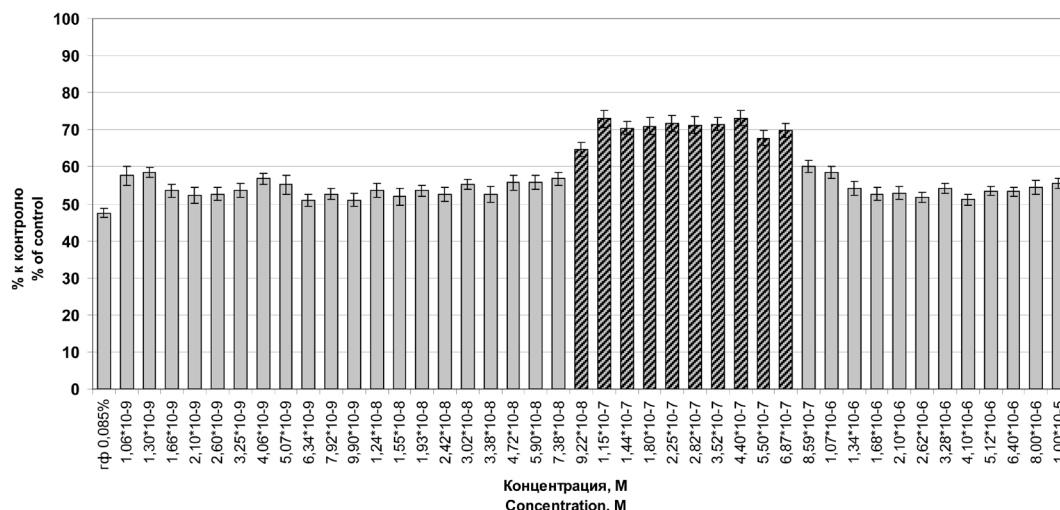


Рис. 4. Зависимость длины корня от концентрации БС у сорта льна-долгунца Веста, при концентрации глифосата 0,085 %, выраженная в процентном отношении к контролю (1 % Гисинар)

Fig. 4. The dependence of the root length of BS concentrations in flax cv. Vesta, at a concentration of 0.085 % glyphosate, expressed as a percentage of control (1 % Gisinar)

В предшествующих наших исследованиях установлено, что эпибрасинолид в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-9} М не имеет выраженного эффекта воздействия на рост корневой системы и надземной части проростков льна-долгунца и ярового ячменя [11]. Таким образом, можно с уверенностью говорить о том, что в данном исследовании проявился эффект совместного действия эпибрасинолида и N-фосфометилглицина.

Интересным представляется факт, что диапазон концентраций эпибрасинолида (от $3,4 \cdot 10^{-8}$ М до $6,8 \cdot 10^{-7}$ М), в котором наблюдается максимальный эффект его взаимодействия с N-фосфометилглицином, практически совпадает по культурам и сортам. В то же время характер этих взаимодействий диаметрально противоположен для ростовых процессов у проростков изучаемых культур: у льна-долгунца наблюдается снижение ингибирующего эффекта глифосата, у ярового ячменя, наоборот, усиление его действия.

Диапазон, в котором между эпибрасинолидом и N-фосфометилглицином наблюдается эффект взаимодействия достаточно узкий, что соответствует литературным данным о том, что эффекты синергизма, антагонизма или аддитивности возникают, как правило, в очень узком диапазоне концентраций одного из компонентов [2].

Заключение. Полученные нами экспериментальные данные в целом не только подтверждают изложенные выше общебиологические закономерности, но и указывают на существование видовой специфичности ответной реакции растений на одну и ту же комбинацию взаимодействующих агентов – усиление гербицидного действия N-фосфометилглицина на проростки ярового ячменя и ослабление ингибирующего действия на проростки льна-долгунца в композициях с эпибрасинолидом. Такой характер ответной реакции указывает также, что для выявления зависимости «доза–эффект» необходимы исследования на наборе не только видов, но и сортов культурных растений в широком диапазоне концентраций изучаемых соединений.

Список использованных источников

1. Криштопенко, С. В. Доза-эффект / С. В. Криштопенко, М. С. Тихов, Е. Б. Попова. – М.: Медицина, 2008. – 288 с.
2. Петин, В. Г. Комбинированное биологическое действие ионизирующих излучений и других вредных факторов окружающей среды / В. Г. Петин, И. П. Дергачева, Г. П. Жуковский // Радиация и риск. – 2001. – Вып. 12. – С. 117–134.
3. Особенности действия brassinosteroidов в составе инсекто-фунгицидных композиций на рост проростков рапса (*Brassica napus* L.) в условиях низкотемпературного стресса / А. Ф. Судник [и др.] // Ботаника (исследования). – Минск: Право и экономика, 2011. – Вып. 40. – С. 560–574.
4. Calabrese, E. J. Hormesis: why it is important to toxicology and toxicologists / E. J. Calabrese // Environ. Toxicol. Chem. – 2008. – Vol. 27. – P. 1451–1474.

5. Hormesis: is it an important factor in herbicide use and allelopathy? / S. O. Duke [et al.] // *Outlooks Pest Manage.* – 2006. – Vol. 17. – P. 29–33.
6. Ламан, Н. А. Ростовые реакции проростков отдельных видов и сортов сельскохозяйственных растений на обработку семян глифосатом (N-фосфонометилглицином) / Н. А. Ламан, К. Р. Кем, А. Ф. Судник // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. біял. навук.* – 2016. – № 4. – С. 7–13.
7. Ламан, Н. А. Проращивание мелких, плоских и долго прорастающих семян рулонным методом с использованием синтетической вентиляционной сетки / Н. А. Ламан, С. И. Будай, О. Э. Барнатович // *Изв. Акад. аграр. наук Респ. Беларусь.* – 2000. – № 4. – С. 57–61.
8. Судник, А. Ф. Методика проращивания семян льна-долгунца и рапса и создания низкотемпературного стресса для проростков / А. Ф. Судник, Н. А. Ламан, Л. Б. Куканего // *Регуляция роста, развития и продуктивности растений: материалы VII Междунар. науч. конф., Минск, 26–28 окт. 2011 г. – Минск, 2011.* – С. 198.
9. Алексейчук, Г. Н. Сила роста семян зерновых культур и ее оценка методом ускоренного старения / Г. Н. Алексейчук; под ред. Н. А. Ламана. – Минск: Право и экономика, 2009. – 44 с.
10. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести: ГОСТ 12038-84. – Введ. 19.12.84. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 57 с.
11. Влияние эпибрассинолида в широком диапазоне концентраций на рост проростков растений / Н. А. Ламан [и др.] // *Регуляция роста, развития и продуктивности растений: материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 28–30 окт. 2015 г. – Минск: Колоград, 2015.* – С. 68.

References

1. Khrishtopenko S. V., Tihov M. S., Popova E. *Dose-response*. Moscow, Medicine, 2008. 288 p. (in Russian)
2. Petin V. G., Dergachyova I. P., Zhukovskii G. P. Combined biological effects of ionizing radiation and other harmful environmental factors. *Radiatsiia i risk* [Radiation and risk], 2001, vol. 12, pp. 117–134. (in Russian)
3. Sudnik A. F., Laman N. A., Doroshchuk O. V., Kukanego L. B. Features of action of brassinosteroids as a part of insecticide-fungicide compositions on the growth of seedlings of rape (*Brassica napus* L.) in the conditions of low-temperature stress. *Botanika (issledovaniia). Sbornik nauchnykh trudov* [Botanica (investigation). Collection of scientific papers]. Minsk, Pravo i ekonomika Publ., 2011, vol. 40, pp. 560–574. (in Russian)
4. Calabrese E. J. Hormesis: why it is important to toxicology and toxicologists. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, vol. 27, no. 7, pp. 1451–1474. doi:10.1897/07-541.1.
5. Duke S. O., Cedergreen N., Velini E. D., Belz R. G. Hormesis: is it an important factor in herbicide use and allelopathy? *Outlooks Pest Manage*, 2006, vol. 17, pp. 29–33. doi:10.1564/16feb10.
6. Laman N. A., Kem K. R., Sudnik A. F. Growth responses of seedlings of certain species and varieties of agricultural plants for incrustation of seeds by glyphosate (N-phosphonomethylglycine). *Izvestiia Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Serii biologicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Biological Sciences], 2016, no. 4, pp. 7–13. (in Russian).
7. Laman N. A., Budai S. I., Barnatovich O. E. The sprouting of small, flat and long germinating seeds by roll method using a synthetic ventilation grid. *Izvestiia Akademii agrarnykh nauk Respubliki Belarus* [Proceedings of the Academy Agrarian Sciences of Republic of Belarus], 2000, no. 4, pp. 57–61. (in Russian).
8. Sudnik A. F., Laman N. A., Kukanego L. B. Methods of germination of seeds of flax and rape, and the creation of a low-temperature stress for seedlings. *Reguliatsiia rosta, razvitiia i produktivnosti rastenii: materialy VII Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii, Minsk, 26–28 oktiabria 2011 g.* [The regulation of growth, development and productivity of plants: Materials of VII International Scientific Conference, 26–28 October, 2011]. Minsk, Pravo i ekonomika Publ., 2011, pp. 198. (in Russian).
9. Alexeychuk G. N. *The power of cereal seeds growth and its valuation by method of accelerated aging*. Minsk, Pravo i Ekonomika, 2009. 44 p. (in Russian).
10. *Seeds of agricultural crops. Methods for determining the germination*. Moscow, Standartinform Publ., 1985. 57 p. (in Russian).
11. Laman N. A., Kem K. R., Khripach V. A., Sudnik A. F. The influence of epibrassinolide in a wide range of concentrations on the growth of plant seedlings. *Reguliatsiia rosta, razvitiia i produktivnosti rastenii: materialy VIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii Minsk, 28–30 oktiabria 2015 g.* [The regulation of growth, development and productivity of plants: Materials of VIII International Scientific-Practical Conference, Minsk, 28–30 October, 2015]. Minsk, Kolograd, 2015, pp. 68. (in Russian)

Информация об авторах

Ламан Николай Афанасьевич – академик, д-р биол. наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт экспериментальной ботаники им. В. Ф. Купревича НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nikolai.laman@gmail.com.

Кем Карина Робертовна – мл. науч. сотрудник, Институт экспериментальной ботаники им. В. Ф. Купревича НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kem-666@mail.ru.

Information about the author

Laman Nikolai Afanas'evich – Academician, D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Laboratory, V. F. Kuprevich Institute of Experimental Botany of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nikolai.laman@gmail.com.

Kem Karina Robertovna – Junior researcher, V. F. Kuprevich Institute of Experimental Botany of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kem-666@mail.ru.

Хрипач Владимир Александрович – академик, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: khripach@iboch.bas-net.by.

Судник Алла Федоровна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, Институт экспериментальной ботаники им. В. Ф. Купревича НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: allasudnik@tut.by.

Для цитирования

Влияние инкрустации семян смесями N-фосфонометилглицина и эпибрассинолида на рост растений / Н. А. Ламан [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 84–90.

Khripach Vladimir Aleksandrovich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khripach@iboch.bas-net.by.

Sudnik Alla Fedorovna – Ph. D. (Biology), Senior researcher, V. F. Kuprevich Institute of Experimental Botany of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: allasudnik@tut.by.

For citation

Laman N. A., Kem K. R., Khripach V. A., Sudnik A. F. Influence of seeds incrustation by N-phosphonomethylglycine and epibrassinolide mixtures on the plant growth. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 84–90. (in Russian)

ISSN 0002–354X (print)

УДК 582.678.1:[547:913:577.19]

Поступило в редакцию 08.08.2016

Received 08.08.2016

Н. В. Гетко, А. Г. Шутова, Т. А. Поболовец, член-корреспондент В. В. Титок*Центральный ботанический сад НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЕТУЧИХ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ
В АТМОСФЕРУ ЛИСТЬЯМИ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СЕМЕЙСТВА *LAURACEAE* JUSS.
В ОРАНЖЕРЕЙНОЙ КУЛЬТУРЕ, И ИХ АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ**

Исследован состав летучих компонентов листьев и антимикробная активность их эфирных масел у представителей сем. *Lauraceae* Juss., культивируемых в оранжереях, в отношении бактериальных штаммов: *Bacillus polymyxa* (Prazmowski) Mace, *Bacillus megaterium* de Bary, *Staphylococcus saprophyticus* Shaw et al., *Pseudomonas fluorescens* Migula, *Pseudomonas putida* Trevisan, *Escherichia coli* Castellani and Chalmers. Показано, что терпеноид камфора и ее фракции являются общими компонентами в составе летучих соединений листьев у представителей данного семейства, а их долевое содержание видоспецифично. Помимо доминантных компонентов: камфоры и ее фракций антимикробную активность эфирных масел листьев определяют такие соединения, обладающие сильным токсическим эффектом в отношении патогенных бактерий и грибов, как сесквитерпен альфа-кубебен (2,30 %) в листьях *Cinnamomum tamala* и эвгенол (6,22 %) в листьях *Laurus azorica*.

Ключевые слова: *Laurus* L., *Cinnamomum* Schaeff., летучие компоненты листьев, антимикробная активность, эфирные масла, оранжерейные растения.

N. V. Hetka, A. G. Shutova, T. A. Pobolovets, Corresponding Member V. V. Titok*Central Botanic Garden of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***COMPOSITION OF VOLATILE ESSENTIAL OILS RELEASED INTO THE ATMOSPHERE
BY THE LEAVES OF THE REPRESENTATIVES OF THE FAMILY *LAURACEAE* JUSS.
IN THE HOTHOUSE CULTURE AND THEIR ANTIMICROBIAL ACTIVITY**

The composition of leaf volatiles and the antimicrobial activity of essential oils of the representatives of the family *Lauraceae* Juss. cultured in the hothouse against *Bacillus polymyxa* (Prazmowski) Mace, *Bacillus megaterium* de Bary, *Staphylococcus saprophyticus* Shaw et al, *Pseudomonas fluorescens* Migula, *Pseudomonas putida* Trevisan, *Escherichia coli* Castellani, and Chalmers bacterial strains are studied. It is shown that terpenoids camphor and its fractions are the common components in the composition of volatile compounds of the leaves of the representatives of the family *Lauraceae* Juss. and its percentage is species-specific. The antimicrobial activity of essential oils determines the dominant components in addition to camphor and its fractions, as compounds having a strong toxic effect against pathogenic bacteria and fungi such as sesquiterpene alpha-cubebene (2.30 %) of *Cinnamomum tamala* leaves and eugenol (6.22 %) in *Laurus azorica* leaves.

Keywords: *Laurus* L., *Cinnamomum* Schaeff., leaf volatiles, essential oils, antimicrobial activity, hothouse plants.

Введение. Летучие эфирные масла, выделяемые в атмосферу рядом видов тропических и субтропических растений, подавляют условно-патогенную и патогенную микрофлору и способствуют оздоровлению среды обитания человека [1]. В зависимости от химической природы, эфирные масла растений проявляют индивидуальную антимикробную активность, которая определяется, прежде всего, совокупностью и процентным содержанием составляющих их компонентов, а также возможностью синергических взаимодействий между отдельными компонентами [2]. Компоненты с фенольной структурой обладают высокой активностью против большого числа патогенов [3]. Исследования влияния терпеноидов на изолированные мембраны бактерий подтверждают тот факт, что активность данных соединений является функцией липофильных свойств составляющих их элементов, эффективности их функциональных групп и растворимости в воде [4]. Наличие компонентов, обладающих окислительной функцией, например, карбонильной группы у альдегидов, кетонов и сложных эфиров, усиливает антибактериальную активность терпеноидов [5]. Биологическая активность эфирных масел растений рассматривается некоторыми авторами также и в связи с составом и оптической активностью составляющих их компонентов [6].

Цель работы – изучить химический состав легколетучих соединений, определяющих антибактериальную активность эфирных масел листьев некоторых, успешно культивируемых в условиях оранжерей и перспективных для введения в интерьеры, представителей сем. Лавровые (*Lauraceae* Juss.).

Материалы и методы исследований. В качестве объектов исследований привлечены представители рода *Laurus* L.: *L. nobilis* L. и *L. azorica* (Seub.) Franco, и рода *Cinnatomum* Schaeff.: *C. camphora* (L.) J. Presl., *C. glanduliferum* (Wall.) Meisn., *C. tamala* (Buch.-Ham) T. Ness & G. H. Eberm.

Представители рода *Laurus* L. – обитатели влажных низинных и горных (до 4000 м над уровнем моря) тропических и субтропических лесов, важнейшей составной частью которых они являются. Они часто входят в нижний древесный ярус и обычны в подлеске; лишь немногие виды принадлежат верхнему ярусу и являются лесообразующими породами.

Лавр благородный – *Laurus nobilis*, произрастает в формациях вечнозеленых жестколистных кустарников в Средиземноморье, в зоне с мягким влажным климатом зимой и жарким сухим летом. В коллекциях Центрального ботанического сада представлен образцами, выращенными из семян, поступивших по международному обмену из Ботанического сада г. Марселя (Франция) в 1965 г.

Лавр азорский, или Канарский – *Laurus azorica*, растет на Канарских и Азорских островах и на острове Мадейра, где вместе с другими эндемичными представителями этого семейства образует влажный вечнозеленый лавровый лес в поясе постоянных туманов, на высоте 400–1300 м над уровнем моря. Эти леса являются реликтами исчезнувших в настоящее время третичных лавровых лесов, покрывавших Южную Европу и Кавказ. Виды различаются опушением листовых побегов: у лавра благородного они гладкие, а у лавра азорского – опушенные и сильно опушенные. В местах естественного произрастания с использованием современных генетических методов удалось выявить многочисленные переходные формы и вариации, касающиеся данных видовых признаков [7].

В оранжереях Центрального ботанического сада коллекционные образцы выращены из семян, полученных в 1986 г. из Ботанического сада Кордовы (Испания).

Представители рода *Cinnatomum* Schaeff. – коричник, в диком виде произрастают в тропических областях Юго-Восточной Азии и Австралии. Культивируется повсеместно. Это вечнозеленые деревья и кустарники с ароматными листьями и древесиной. Крона у древовидных форм шатровидная, неправильной формы. Кора обычно растрескивающаяся.

Камфорный лавр – *Cinnatomum camphora*, растение влажного субтропического и тропического климата, произрастает в странах с годовыми осадками от 600 до 1000 мм. Из древесины, корней, побегов и листьев при перегонке с водяным паром получают эфирное масло, содержащее около 90 % камфоры. Известны шесть различных хемотипов, характеризующихся преобладанием какой-либо из фракций камфоры: линалоол, эвкалиптол (1,8-цинеол), неролидол, сафрол, или борнеол. Химический состав и процентное содержание продуктов камфорного дерева зависят от страны произрастания. Родина его происхождения – Китай, Япония, Тайвань, где наибольшее распространение получили линалоол-хемотипы, в Индии и Шри-Ланка – камфора-хемотипы, на Мадагаскаре – цинеол-хемотипы. В оранжерее Центрального ботанического сада НАН Беларуси выращивается с 2005 года из семян, полученных из Киото (Япония).

Коричник ложнокамфорный (железконосный) – *Cinnatomum glanduliferum*. В природе ареал вида охватывает юго-восточную Азию, Индию, Непал, Бирму и Китай (провинции Юньнань, Сычуань, Гуайчжоу), восточный Тибет. В России на Черноморском побережье Кавказа в культуре с конца XIX в. Дерево влажного субтропического климата, культивируется в странах с годовыми осадками в 1500–2000 мм. Лучше растет на перегнойных, красноземных и аллювиальных почвах. В оранжерее ЦБС НАН Беларуси культивируется с 1964 года из семян, привлеченных из Батумского ботанического сада.

Коричник тамала, или гималайский – *Cinnatomum tamala*, индийский лавровый лист, известный также как индийская корица, естественно произрастает в Индии, Непале, Бутане и Китае. Может достигать до 20 м высоты. Имеет ароматные листья, которые используются для кулинарных и лечебных целей. Это дерево было одним из основных лекарственных растений,

известных со средневековья. В ЦБС НАН Беларуси выращен из растений, полученных из коллекции Ботанического института им. В. Л. Комарова АН СССР в 1960 г.

В исследованиях использовали микробиологические культуры из коллекции кафедры ботаники и основ сельского хозяйства БГПУ им. М. Танка, в том числе: грамположительные штаммы – *Bacillus polymyxa* (Prazmowski) Mace, *Bacillus megaterium* de Bary, *Staphylococcus saprophyticus* Shaw et al. и грамотрицательные штаммы – *Pseudomonas fluorescens* Migula, *Pseudomonas putida* Trevisan, *Escherichia coli* Castellani and Chalmers.

B. polymyxa – спорообразующие палочковидные бактерии, продуцент антибиотика полимиксина, обитает в ризосфере растений и защищает их от фитопатогенов; *B. megaterium* и *S. saprophyticus* – бактерии, вызывающие стафилококковые инфекции у человека; *P. fluorescens* – бактерии, вызывающие заболевания у людей с ослабленной иммунной системой; *P. putida* – жгутиковые, сапрофитные почвенные бактерии, разлагающие органические соединения, могут поражать мягкие ткани и кожу у людей с ослабленным иммунитетом; *E. coli* – непатогенные бактерии, населяющие кишечник, но могут вызывать патологии при попадании в другие органы и полости человека.

Отбор проб листьев проводили в период отрастания побегов (февраль, март). Легколетучие компоненты листьев извлекали с использованием твердофазного микроэкстрактора фирмы Supelco™, который вводили в паровоздушное пространство над поверхностью размещенных в специальном флаконе мелкоизмельченных, воздушно-сухих образцов листьев при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8–10].

Анализ компонентного состава экстрактов осуществляли методом GC/MS с использованием системы Agilent Technologies 6850 Series II (Network GC System/5975B (VL MSD)). Разделение компонентов проводили на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Идентификацию каждого из компонентов осуществляли методом сравнения экспериментальных масс-спектров со спектрами базы данных и оценивали относительное содержание по площади их пиков на хроматограмме. Учитывали компоненты, содержание которых в пробах составляло более 1 % и степень совпадения экспериментальных масс-спектров с библиотечными были в пределах 95–99 %.

Антимикробную активность эфирных масел, извлеченных паром из листьев исследуемых видов, оценивали с помощью метода бумажных дисков [6].

Результаты и их обсуждение. Анализ легко летучих компонентов листьев обоих видов лавра (*Laurus L.*) показал определенные различия в их составе: в листьях *Laurus azorica* выявлено 10 летучих компонентов, а в листьях *Laurus nobilis* – 8, составляющих соответственно 97 и 96 % от общего их объема (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Компонентный состав летучих соединений листьев у представителей рода *Laurus L.*

Table 1. Component composition of the volatile compounds of the leaves of the representatives of the genus *Laurus L.*

Время удерживания, мин Retention time, min	Название соединений Compound	Относительное содержание легколетучих компонентов в листьях, % Relative content of volatile components of leaves, %	
		<i>Laurus azorica</i>	<i>Laurus nobilis</i>
6.872-7.9	<i>1R-alpha.-Pinene</i>	0,54	3,69
8.293	<i>beta.-Myrcene</i>	0,65	1,93
9.134-9.234	<i>Eucalyptol, 1,8-cineol</i>	–	68,98
9.263	<i>Limonene</i>	54,23	–
10.268	<i>α-Carene</i>	1,44	–
10.501	<i>Linalool</i>	2,46	–
11.292- 421	<i>Camphor</i>	16,06	10,74
11.798	<i>Terpinen-4-ol</i>	1,22	1,61
14.315	(+) – <i>4-Carene</i>	–	5,05
14.407	<i>d-Terpinene</i>	9,49	–
14.503- 14.522	<i>Eugenol</i>	6,22	0,56
14.68- 15.015	<i>Methyl eugenol</i>	4,84	4,89
Сумма		97,15	96,10

Как видно из представленных данных, основная доля этих соединений у *L. azorica* приходится на циклический терпен лимонен (54,23 %), терпеноид камфора (16,06 %), d-изомер терпинена (9,5 %), эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол, C₁₀H₁₂O₂), относящийся к классу фенолов (6,22 %), и его метиловый эфир – метил эвгенол (4,84 %). В то же время основную долю по объему летучих соединений в листьях *L. nobilis* составляет циклический эфир, монотерпеноид – эвкалиптол (1,8-цинеол) (69 %), далее идут камфора (10,74 %), метил эвгенол (4,90 %), бициклический монотерпен (+) – 4-карен (5,05 %) и монотерпен альфа-пинен (3,70 %).

Самым большим разнообразием летучих компонентов из исследованных нами видов представителей рода *Cinnamomum* Schaeff. характеризуется *C. glanduliferum* – коричник ложнокамфорный (железконосный), в листьях которого выявлено 20 соединений (табл. 2), в том числе монотерпены со структурной формулой C₁₀H₁₆: бета-пинен, бета-мирсен, альфа-карен, бета-оцимен, гамма-терпинен и бета-цимен (алкилбензен со структурной формулой C₁₀H₁₄).

Т а б л и ц а 2. Компонентный состав летучих соединений листьев у представителей рода *Cinnamomum* Schaeff.

Table 2. Component composition of the volatile compounds of the leaves of the genus *Cinnamomum* Schaeff.

Время удерживания, мин Retention time, min	Название соединения Compound	Относительное содержание легколетучих компонентов в листьях, % Relative content of volatile components of leaves, %		
		<i>C. glanduliferum</i>	<i>C. camphora</i>	<i>C. tamala</i>
6.872	<i>α-Pinene</i>	0,60	0,70	1,40
7.234-7.256	<i>Camphene</i>	0,25	0,50	0,56
7.936-7.944	<i>β-Pinene</i>	0,35	–	–
8.317-8.321	<i>β-Myrcene</i>	0,26	1,93	0,53
8.823-8.827	<i>α-Carene</i>	1,90	–	–
8.993-9.001	<i>β-Cymene</i>	6,70	1,05	–
9.134-9.230	<i>Eucalyptol</i>	14,70	19,00	15,00
9.451-9.455	<i>β-cis-Ocimene</i>	3,00	–	–
8.598, 9.673-9.677	<i>γ-Terpinene</i>	8,00	–	–
10.242	<i>α-Carene</i>	1,36	–	–
10.257-10.261	<i>Terpinolene</i>	0,72	0,49	–
11.281-11.506	<i>Camphor</i>	22,50	75,30	64,81
11.791	<i>Terpinen-4-ol</i>	1,00	–	–
12.633	<i>Thymol methyl ether</i>	1,47	–	–
14.817-14.821	<i>α-Cubebene</i>	–	–	2,30
15.002-15.006	<i>Methyl eugenol</i>	0,76	–	–
15.386-15.390	<i>Caryophyllene</i>	19,70	0,61	0,82
15.819	<i>α-Caryophyllene</i>	1,45	–	–
16.055	<i>α-Copaene</i>	0,70	–	–
16.351-16.436	<i>δ-Cadinene</i>	1,63	–	1,92
Сумма		87,05	99,60	87,30

Из кислородсодержащих соединений преобладают по объему эвкалиптол – 14,7 %, камфора – 22,5 %, а среди сесквитерпенов – кариофиллен, на долю которого приходится около 20 % от общего объема.

В листьях камфорного лавра (*C. camphora*) выявлено семь легколетучих компонентов, основную долю которых составляют кислородсодержащие соединения: камфора – 75,3 % и эвкалиптол – 19,0 %. Восемь летучих компонентов выявлено в листьях коричника гималайского (*C. tamala*) и подобно листьям камфорного лавра доминантными являются камфора и эвкалиптол: 65 и 15 % соответственно. Таким образом, у трех исследованных нами видов Коричника в составе эфирных масел листьев преобладают эвкалиптол (1,8-цинеол) и камфора. В листьях *C. glanduliferum* в качестве одного из доминантных соединений присутствует кариофиллен (19,7 %) [9; 10].

Таким образом, как показали исследования, терпеноид камфора и его 1,8-цинеол-фракция являются общими компонентами в составе летучих соединений листьев у представителей сем.

Лавровые (*Lauraceae* Juss.). Долевое содержание их видоспецифично. Исключение в этом плане составляет *L. azorica*. В составе летучих соединений его листьев присутствуют также линалоол-фракция камфоры (2,46 %), а в числе доминантных компонентов – широко распространенный терпеновый углеводород лимонен (54,23 %).

Исследована антимикробная активность эфирных масел, извлеченных из листьев испытанных нами видов лавровых. Особое место среди наиболее изученных летучих компонентов эфирных масел у представителей сем. *Lauraceae* Juss. занимают камфора и эвкалиптол. И особенно камфора, повышенную антимикробную активность которой придает наличие в ее структуре карбонильной группы >C=O . Она имеет длительную историю использования: в Китае – как аналептик, в Индии – как ингредиент в пахучих смесях в храмовых ритуалах, как ароматная добавка в парфюмерии, как пряность. В Европе применялась с XIV в. как фумигант в периоды эпидемии чумы, а также в периоды вспышек оспы и холеры. Имеет большой диапазон биологической активности, в том числе антимикробной и антивирусной [11].

Данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о видовой специфике и избирательности масел в отношении тест-культур микроорганизмов. Несмотря на большое разнообразие летучих компонентов и присутствие в составе эфирного масла из листьев *C. glanduliferum* эвкалиптола, камфоры и кариофиллена, оно оказалось эффективным в отношении лишь двух тест-культур: *S. saprophyticus* и *P. putida*. С уверенностью можно предположить, что в данном случае разнообразие летучих компонентов в относительно низких концентрациях снижает общую антимикробную активность эфирного масла листьев *C. glanduliferum*. Кроме того, снижению антимикробной активности способствует также и возможное взаимодействие между функциональными группами отдельных компонентов.

Т а б л и ц а 3. Антимикробная активность эфирных масел листьев представителей сем. *Lauraceae* Juss.

Table 3. Antimicrobial activity of the essential oils of the leaves of the representatives of the *Lauraceae* Juss.

Тест-культуры микроорганизмов Test-cultures of microorganisms	Диаметр зоны ингибирования, мм Inhibition zone diameter, mm				
	<i>C. glanduliferum</i>	<i>C. camphora</i>	<i>C. tamala</i>	<i>L. nobilis</i>	<i>L. azorica</i>
<i>S. saprophyticus</i>	9,0 ± 0	0	12,0 ± 0	0	17,0 ± 2,0
<i>B. megaterium</i>	0	11,0 ± 0	22,0 ± 2,0	13,0 ± 0,5	11,0 ± 0
<i>B. polymyxa</i>	0	13,0 ± 1,0	15,0 ± 0	–	15,0 ± 1,0
<i>P. putida</i>	10,0 ± 1,0	11,0 ± 0	15,0 ± 1,0	14,0 ± 0,2	10,0 ± 0
<i>E. coli</i>	0	11,0 ± 0	25,0 ± 3,0	0	12,0 ± 1,0
<i>P. fluorescens</i>	0	0	11,0 ± 1,0	0	0

Эфирное масло из листьев коричника камфорного (*C. camphora*) характеризуется антимикробной активностью в отношении *B. megaterium*, *B. polymyxa*, *P. putida* и *E. coli*, что, безусловно, связано с присутствием в нем таких доминантных кислородсодержащих компонентов, как эвкалиптол и камфора.

Из трех испытанных нами видов рода *Cinnamotum* Schaeff. наиболее высокой антимикробной активностью (табл. 3) обладает эфирное масло из листьев *C. tamala* (коричник тамала, или гималайский, индийский лавровый лист). Оно эффективно в отношении всех шести тест-культур, но наиболее активно подавляет рост *E. coli* и *B. megaterium*, а также *B. polymyxa* и *P. putida*. По своей активности оно превосходит эфирное масло листьев камфорного лавра, несмотря на более низкий уровень доли содержащихся в нем эвкалиптола и камфоры (15 и 65 % соответственно). В листьях *C. tamala* среди легколетучих компонентов выявлено присутствие значимой доли (2,3 %) сесквитерпена альфа-кубубена (*α-Cubebene*), который обладает токсичными свойствами в отношении ряда фитопатогенных организмов [3; 5]. Можно предположить, что именно это и усиливает антимикробную активность эфирного масла листьев *C. tamala*, которое оказалось способным ингибировать рост *P. fluorescens*.

Сравнительный анализ антимикробной активности эфирных масел листьев *L. nobilis* и *L. azorica* показал более высокую активность последнего. Лавр азорский эффективен в отношении пяти

тест-культур бактерий, что, очевидно, связано с присутствием в листьях, кроме камфоры и оптического изомера d-терпинена (9,5 %), соединения фенольной природы – эвгенола (6,22 %). Что касается последнего, то ранее в работе G. Sacchetti и соавт. [12] было показано, что именно эвгенол, являющийся доминантным компонентом (46,55 %) эфирного масла эвгенольного амазонского базилика (*Ocimum gratissimum* L.), определяет его высокую антимикробную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактериальных штаммов. Он издавна используется во врачебной практике в качестве добавок к дезинфицирующим смесям.

Закключение. Впервые исследован состав летучих компонентов листьев и антимикробная активность их эфирных масел у представителей сем. *Lauraceae* Juss. в оранжерейной культуре в отношении грамположительных – *Bacillus polymyxa* (Prazmowski) Mace, *Bacillus megaterium* de Bary, *Staphylococcus saprophyticus* Shaw et al., и грамотрицательных – *Pseudomonas fluorescens* Migula, *Pseudomonas putida* Trevisan, *Escherichia coli* Castellani and Chalmers, бактериальных штаммов.

Терпеноид камфора и его фракции являются общими компонентами в составе летучих соединений листьев у представителей сем. Лавровые (*Lauraceae* Juss.). Долевое содержание их видоспецифично.

Сравнительная оценка антибактериальной активности листьев у испытанных нами видов позволила расположить их в ряд по числу ингибированных тест-культур бактерий: *C. tamala* (6 культур), *L. azorica* (5) *C. camphora* (4) и *C. glanduliferum*, *L. nobile* (2). Не выявлено различий в реакции грамположительных и грамотрицательных штаммов на компоненты легколетучих соединений эфирных масел листьев у представителей сем. *Lauraceae* Juss. Антимикробную активность их эфирных масел определяют, помимо доминантных компонентов камфоры и ее фракций, также соединения, обладающие сильным токсическим действием в отношении патогенных бактерий и грибов, такие как сесквитерпен альфа-кубебен (2,30 %) у *C. tamala* и эвгенол (6,22 %) у *L. azorica*.

Список использованных источников

1. Гетко, Н. В. Фитонцидная активность оранжерейных растений / Н. В. Гетко, Т. А. Ладыженко, А. Г. Шутова // Наука и инновации. – 2014. – № 5. – С. 18–20.
2. Dorman, H. J. D. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils / H. J. D. Dorman, S. G. Deans // J. Appl. Microbiol. – 2000. – Vol. 88, N 2. – P. 308–316.
3. Cowan, M. M. Plant Products as Antimicrobial Agents / M. M. Cowan // Clin. Microb. Rev. – 1999. – Vol. 12, N 4. – P. 564–582.
4. Edris, A. E. Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents / A. E. Edris // Phytother. Res. – 2007. – Vol. 21, N 4. – P. 308–323.
5. Trombetta, D. Mechanisms of antibacterial action of three monoterpenes / D. Trombetta, F. Castelli, M. G. Sarpietro // Antimicrob. Agents Chemother. – 2005. – Vol. 49, N 6. – P. 2474–2478.
6. Решетников, В. Н. Биологическая активность эфирных масел растений в связи с составом и оптической активностью компонентов / В. Н. Решетников, А. Г. Шутова, Е. В. Спиридович // Докл. НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 1. – С. 74–77.
7. AFLP evaluation of genetic similarity among laurel populations (*Laurus* L.) / R. Ágroyo-García [et al.] // Euphytica. – 2001. – Vol. 122, N 1. – P. 155–164. doi: 10.1023/A:1012654514381.
8. Почицкая, И. М. Идентификация компонентного состава пищевых ароматизаторов / И. М. Почицкая, В. П. Субоч, В. Л. Рослик // Инновационные технологии в пищевой промышленности: материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф. (8–9 окт. 2009 г.). – Минск, 2009. – С. 290.
9. Hetka, N. Comparative studies in leaf volatile compounds of three *Cinnamomum* species cultivated in greenhouses of Belarus / N. Hetka, V. Subach, P. Rogovoy // Book of abstracts of 11th Symp. on the Flora of Southeastern Serbia and Neighboring Regions. – Vlasina, 2013. – P. 103–104.
10. Летучие компоненты и антимикробная активность листьев представителей рода *Cinnamomum* Schaeff. в оранжерейной культуре / Н. В. Гетко [и др.] // Проблемы сохранения биологического разнообразия и использования биологических ресурсов: материалы Междунар. науч.-практ. конф.: в 2 ч. – Минск, 2015. – Ч. 1. – С. 317–321.
11. Chen, W. Camphor – a fumigant during the black death and a coveted fragrant wood in ancient Egypt and Babylon – a review / W. Chen, I. Vermaak, A. Viljoen // Molecules. – 2013. – Vol. 18, N 5. – P. 5434–5454.
12. Composition and functional properties of the essential oil of Amazonian Basil, *Ocimum micranthum* Willd., Labiatae, in comparison with commercial essential oils / G. Sacchetti [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2004. – Vol. 52, N 11. – P. 3486–3491. doi: 10.1021/jf035145e.

References

1. Hetko N. V., Ladyzhenko T. A., Shutova A. G. Phytoncyde activity of hothouse plants. *Nauka i innovacii* [Science and Innovations], 2014, no. 5, pp. 18–20. (in Russian)
2. Dorman H. J. D., Deans S. G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*, 2000, vol. 88, no. 2, pp. 308–316. doi: 10.1046/j.1365-2672.2000.00969.x.
3. Cowan M. M. Plant Products as Antimicrobial Agents. *Clinical Microbiology Reviews*, 1999, vol. 12, no. 4, pp. 564–582.
4. Edris A. E. Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents: A Review. *Phytotherapy Research*, 2007, vol. 21, no. 4, pp. 308–323. doi: 10.1002/ptr.2072.
5. Trombetta D., Castelli F., Sarpietro M. G., Venuti V., Cristani M., Daniele C., Saija A., Mazzanti G., Bisignano G. Mechanisms of antibacterial action of three monoterpenes. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2005, vol. 49, no. 6, pp. 2474–2478. doi: 10.1128/aac.49.6.2474-2478.2005.
6. Reshetnikov V. N., Shutova A. G., Spiridovich E. V. Biological activity of plant essential oils in relation with the structure and optical activity of components. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2015, vol. 59, no. 1, pp. 74–77. (in Russian)
7. Arroyo-García R., Martínez-Zapater J. M., Fernández Prieto J. A., Álvarez-Arbesú R. AFLP evaluation of genetic similarity among laurel populations (*Laurus L.*). *Euphytica*, 2001, vol. 122, no. 1, pp. 155–164. doi: 10.1023/A:1012654514381.
8. Pochitskaya I. M., Suboch V. P., Roslik V. L. Identification of the component composition of food flavor enhancers. *Innovatsionnye tekhnologii v pishchevoi promyshlennosti: materialy VIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (8–9 oktiabria 2009 g.)* [Innovative technologies in the food industry: Proceedings of the VIII International Scientific and Practical Conference (8–9 October 2009)]. Minsk, Information Technology Centre Ministry of Finance, 2009, pp. 290. (in Russian)
9. Hetko N., Subach V., Rogovoy P. Comparative studies in leaf volatile compounds of three *Cinnamomum* species cultivated in greenhouses of Belarus. *Book of abstracts of 11th Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighboring Regions*. Vlasina, 2013, pp. 103–104.
10. Hetko N. V., Shutova A. G., Pobolovets T. A., Titok V. V. Volatile components and leaf antimicrobial activity of some representatives of the genus *Cinnamomum* Schaeff. in the hothouse culture. *Problemy sohraneniya biologicheskogo raznoobrazija i ispol'zovaniya biologicheskikh resursov: materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoi konferentsii. Chast' I*. [Problems of conservation of biological diversity and the use of biological resources: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference. Part I]. Minsk, Konfido Publ., 2015, pp. 317–321. (in Russian)
11. Chen W., Vermaak I., Viljoen A. Camphor – a fumigant during the black death and a coveted fragrant wood in ancient Egypt and Babylon – a review. *Molecules*, 2013, vol. 18, no. 5, pp. 5434–5454. doi: 10.3390/molecules18055434.
12. Sacchetti G., Medici A., Maietti S., Radice M., Muzzoli M., Manfredini S., Braccioli E., Bruni R. Composition and functional properties of the essential oil of Amazonian Basil, *Ocimum micranthum* Willd., Labiatae, in comparison with commercial essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, vol. 52, no. 11, pp. 3486–3491. doi: 10.1021/jf035145e.

Информация об авторах

Гетко Нелли Владимировна – д-р биол. наук, доцент, заведующая лабораторией, Центральный ботанический сад НАН Беларуси (ул. Сурганова, 2в, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: N.Hetko@cbg.org.by.

Шутова Анна Геннадиевна – канд. биол. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Центральный ботанический сад НАН Беларуси (ул. Сурганова, 2в, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna_shutova@mail.ru.

Поболовец Татьяна Александровна – мл. науч. сотрудник, Центральный ботанический сад НАН Беларуси (ул. Сурганова, 2в, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatsiana.ladyzhenko@gmail.com.

Титок Владимир Владимирович – член-корреспондент, д-р биол. наук, директор, Центральный ботанический сад НАН Беларуси (ул. Сурганова, 2в, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: office@cbg.org.by.

Для цитирования

Химический состав летучих эфирных масел, выделяемых в атмосферу листьями представителей семейства *Lauraceae* Juss. в оранжерейной культуре, и их антимикробная активность / Н. В. Гетко [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 91–97.

Information about the author

Hetka Nelly Vladimirovna – D. Sc. (Biology), Assistant Professor, Head of the Laboratory, Central Botanic Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2v, Sarganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: N.Hetko@cbg.org.by.

Shutova Anna Gennadijevna – Ph. D. (Biology), Assistant Professor, Leading researcher, Central Botanic Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2v, Sarganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna_shutova@mail.ru.

Pobolovets Tatiana Aleksandrovna – Junior researcher, Central Botanic Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2v, Sarganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatsiana.ladyzhenko@gmail.com.

Titok Vladimir Vladimirovich – Corresponding Member, D. Sc. (Biology), Director, Central Botanic Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2v, Sarganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: office@cbg.org.by.

For citation

Hetka N. V., Shutova A. G., Pobolovets T. A., Titok V. V. Composition of volatile essential oils released into the atmosphere by the leaves of the representatives of the family *Lauraceae* Juss. in the hothouse culture and their antimicrobial activity. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 91–97. (in Russian)

МЕДИЦИНА
MEDICINE

УДК 616.441-006.6-085.357:616.15

Поступило в редакцию 31.10.2016
Received 31.10.2016

Т. А. Митюкова¹, Ж. А. Безлер², Т. А. Леонова³, С. Б. Кохан¹, Е. Б. Лузина¹, О. Е. Полулях¹

¹*Институт физиологии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

²*Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Республика Беларусь*

³*Минский городской клинический онкологический диспансер, Минск, Республика Беларусь*

**ИНДЕКС МАССЫ ТЕЛА И ФОРМИРОВАНИЕ
СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ У ПАЦИЕНТОВ,
ПОЛУЧАЮЩИХ ЛЕЧЕНИЕ СУПРЕССИВНЫМИ ДОЗАМИ ЛЕВОТИРОКСИНА**

(Представлено членом-корреспондентом И. В. Залуцким)

Одной из важнейших проблем длительного мониторинга пациентов, прооперированных по поводу карциномы щитовидной железы и получающих супрессивную терапию левотироксином, является профилактика побочных влияний лечения на сердечно-сосудистую систему. Цель работы – выявить особенности формирования симптомов и признаков болезней системы кровообращения, а также отклонений сердечного ритма у молодых пациентов, получающих супрессивную терапию левотироксином более 10 лет, в зависимости от их индекса массы тела. Изучены сдвиги показателей variability сердечного ритма у пациентов с тахикардией и повышенным артериальным давлением. Показано, что у пациентов с нормальной и избыточной массой тела существуют альтернативные тенденции в изменениях сердечного ритма и формировании болезней системы кровообращения. Пациенты, имеющие избыточную массу тела, являются группой риска по развитию артериальной гипертензии при снижении variability сердечного ритма и повышении индекса централизации, а также тонуса симпатической вегетативной нервной системы за пределы нормы. Пациенты с нормальной массой тела, имеющие повышенную variability сердечного ритма, являются группой риска по развитию тахикардии и аритмии.

Ключевые слова: супрессивная терапия левотироксином, болезни системы кровообращения, variability сердечного ритма, избыточная и нормальная масса тела.

T. A. Mityukova¹, Zh. A. Bezler², T. A. Leonova³, S. B. Kohan¹, E. B. Luzina¹, O. E. Poluljah¹

¹*Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*Belarusian State Medical University, Minsk, Republic of Belarus*

³*Minsk City Clinical Oncologic Dispensary, Minsk, Republic of Belarus*

**BODY MASS INDEX AND THE FORMATION OF CARDIOVASCULAR PATHOLOGY
IN PATIENTS TREATED WITH SUPPRESSIVE DOSES OF LEVOTHYROXINE**

(Communicated by Corresponding Member I. V. Zalutsky)

One of the most important problems of a long monitoring of the patients operated for thyroid carcinoma and receiving suppressive therapy with levothyroxine is the prevention of the adverse effects of treatment on the cardiovascular system. The purpose of the work is to identify the features of formation of symptoms and signs of cardiovascular diseases, as well as heart rhythm abnormalities in young patients receiving suppressive therapy with levothyroxine depending on their body mass index (BMI). Changes in the heart rate variability in patients with tachycardia and high blood pressure are studied. It is shown that patients with normal and overweight have alternative tendencies in the changes of heart rate and the formation of cardiovascular diseases.

Keywords: suppressive levothyroxine therapy, cardiovascular diseases, heart rate variability, overweight.

Введение. Супрессивная терапия левотироксином для подавления роста тиреоидной карциномы в настоящее время является общепринятым компонентом комплексного лечения высокодифференцированного рака щитовидной железы (ВДРЩЖ) [1–4]. При длительном безрецидив-

ном течении злокачественного заболевания на первый план выходят побочные эффекты супрессивной терапии левотироксином, в частности, нарушения со стороны сердечно-сосудистой системы, наиболее уязвимыми из которых являются синусовая тахикардия, мерцательная аритмия, а также другие болезни системы кровообращения (БСК) [4]. Принимая во внимание молодой возраст пациентов, прооперированных по поводу ВДРЦЖ в первую декаду после Чернобыля, и длительный срок их лечения, крайне важно выявить факторы, определяющие индивидуальную чувствительность пациентов к проводимой терапии и их влияние на формирование сердечно-сосудистой патологии.

Предварительные исследования показали, что у молодых пациентов с ВДРЦЖ без ранее диагностированных БСК, при стаже лечения более 10 лет, с повышенной частотой отмечается тахикардия, а у части пациентов регистрируются симптомы метаболического синдрома. Учитывая высокую информативность анализа вариабельности сердечного ритма, этот подход был использован для выявления донозологических отклонений в регуляции сердечного ритма.

Цель работы – выявить особенности формирования симптомов и признаков БСК, а также донозологических отклонений сердечного ритма у молодых пациентов, получающих супрессивную терапию левотироксином, в зависимости от их индекса массы тела.

Материалы и методы исследования. После заполнения анкеты «Информированное согласие» проводился осмотр врачом-эндокринологом, измерение антропометрических показателей (масса тела (кг), рост (см), окружность талии (ОТ, см)), частоты сердечных сокращений (ЧСС, уд/мин) и артериального давления (АД, мм рт. ст.; Microlife (Швейцария)), определение гормонов тиреоидного статуса и биохимических показателей крови у всех обследованных лиц. В проекте участвовали 480 пациентов с ВДРЦЖ, из них была сформирована группа лиц репродуктивного возраста без ранее установленных диагнозов БСК и сопутствующей патологии с достигнутым целевым уровнем супрессии тиреотропного гормона – ТТГ < 0,5 мЕ/л, всего 279 чел.

На втором этапе методом рандомизации в группу углубленного обследования было отобрано 93 человека (73 женщины, 20 мужчин) из общего количества пациентов с достигнутым уровнем супрессии ТТГ < 0,5 мЕ/л. Возрастной интервал – 20–45 лет, средний возраст – $30,99 \pm 0,49$ года. Пациенты получали супрессивную терапию левотироксином в средней дозе 2,66 мкг/кг массы тела в течение $15,9 \pm 0,76$ года. В контрольную группу (50 чел.) вошли практически здоровые лица без отклонений в гормональном и биохимическом статусе: 36 женщин и 14 мужчин аналогичного возраста.

Электрокардиографическое обследование проводили с использованием программно-приборного обеспечения «Кардиовизор-06с» (ООО «Медицинские Компьютерные системы», Россия) и программного комплекса «Варикард» (ООО «Медицинские Компьютерные системы», Россия). Оценивали следующие показатели вариабельности сердечного ритма (BCP): стандартное отклонение полного массива кардиоинтервалов (SDNN – standard deviation of all N–N intervals, норма 30–100 мс); квадратный корень из суммы разностей последовательного ряда кардиоинтервалов (RMSSD – square root of the mean of the sum of the squares of differences between adjacent normal R–R intervals, 20–20 мс); число аритмий (Narr, норма < 4); коэффициент вариации ($CV = SDNN / M \times 100$, где M – среднее значение интервалов R–R, норма 3–12); стресс-индекс, который определяется отношением высоты гистограммы распределения кардиоинтервалов к ее ширине и характеризует степень напряжения регуляторных систем организма ($SI = stress\ index = A Mo \times 100 \% (2 Mo M x DMn)$, норма 50–150); мощность высокочастотной составляющей спектра (HF – high frequency, норма 10–30 %); мощность низкочастотной составляющей (LF – low frequency, норма 15–45 %); показатель симпато-парасимпатического равновесия (LF/HF, норма 0,7–1,7); мощность очень медленных волн (VLF – very low frequency, норма 20–60 %); индекс централизации (IC – index of centralization, $IC = (HF + LF) / VLF$, норма 2–8). Статистическую обработку результатов проводили с помощью пакета Statistica 6, используя непараметрические методы. Для сравнительной оценки долей (частоты признаков, %) использовали критерий χ^2 с применением поправки Йейтса.

Результаты и их обсуждение. На первом этапе обследования было показано, что количество пациентов с выраженной тахикардией (ЧСС > 90 уд/мин) составляет 9,7 %, а пациентов с повышенным АД (>140/90 мм рт. ст.) – 5,4 % от общей группы обследованных репродуктивного воз-

раста (279 чел.). Повышенная частота пульса (ЧСС > 80 уд/мин) среди пациентов составляла около 31 %, а среди лиц группы контроля такие значения практически отсутствовали. Лица с повышенным уровнем АД (АД > 130/85 мм рт. ст.) в группе с ВДРЦЖ составляли около 15 %, а в группе контроля соответствующего возраста – 2 %. Пациенты с повышенным АД, как правило, имели признаки метаболического синдрома, включая избыточную массу тела и увеличение ОТ за пределы нормы. Для них было характерно снижение ВСР (повышенная частота сниженных значений SDNN, RMSSD, выходящих за пределы нормы, и преобладание симпатического тонуса вегетативной регуляции – LF / HF > 1,6). Для пациентов с выраженной и умеренной тахикардией было характерно повышение variability сердечного ритма (повышение частоты высоких значений SDNN, RMSSD и Narr).

На этапе углубленного обследования пациенты без диагностированных БСК (93 чел.) и лица контрольной группы были разделены на две подгруппы: с нормальным ИМТ в пределах 18–25 кг/м² и повышенным ИМТ > 25 кг/м². Далее был проведен анализ частоты сниженных и повышенных значений показателей ВСР у практически здоровых лиц и пациентов целевой группы в зависимости от ИМТ (таблица).

Частота сниженных и повышенных за пределы нормы показателей ВСР у лиц контрольной группы и у пациентов с ВДРЦЖ в зависимости от ИМТ, %

Frequency (%) of decreased and increased (elevated beyond the norm) indices of heart rate variability in the control group of patients and in patients with well-differentiated thyroid cancer depending on the body mass index

Показатель Index	Контроль, ИМТ в норме, Control, BMI in norm, n = 34	Контроль, ИМТ больше нормы, Control, BMI more than the norm, n = 16	Пациенты, ИМТ в норме, Patients, BMI in norm, n = 66	Пациенты, ИМТ больше нормы, Patients, IBM BMI more than the norm, n = 27
SDNN < 30 мс	8,8	6,3	3,0	29,6**
SDNN > 100 мс	29,4	6,3	42,4	11,1**
SDNN > 200 мс	14,7	6,3	33,0*	3,7**
RMSSD < 20 мс	8,8	18,8	7,6	37,0**
RMSSD < 15 мс	0	0	1,5	22,2**
RMSSD > 50 мс	50,0	25,0	57,8	22,2**
RMSSD > 100 мс	29,4	12,5	42,4	11,1**
CV > 12 %	29,4	12,5	39,4	11,1**
SI < 50	44,1	12,5**	53,0	18,5**
SI > 150	20,6	37,5	21,2	44,4**
IC < 2	67,6	75,0	77,3	48,1**
Narr > 4	14,7	6,3	37,9	11,1**
Narr > 8	5,9	6,3	25,8	3,7**
LF / HF > 1,6	23,5	18,8	21,2	44,4**

Примечания: * – достоверные отличия от контроля, $p < 0,05$; ** – достоверные отличия между подгруппами с различными ИМТ, $p < 0,05$.

Notes: * – significant differences from the control, $p < 0,05$; ** – significant differences between the subgroups with different BMI, $p < 0,05$.

Пациенты, получающие супрессивную терапию левотироксином и имеющие нормальную массу тела, отличались повышенной частотой (около 40 %) высоких значений SDNN, RMSSD, CV и Narr, а также сниженных значений SI (около 50 %) от пациентов с избыточной массой тела. Отмечена тенденция к нарастанию указанных показателей и по сравнению с подгруппой контроля с нормальной массой тела, а по частоте SDNN > 200 мс выявлено достоверное отличие от контроля. Суточное холтеровское мониторирование, проведенное С. Н. Артишевским [6] около 10 лет тому назад у пациентов с ВДРЦЖ молодого возраста, получающих супрессивную терапию левотироксином около 4 лет, показало повышенное количество предсердных экстрасистол (медиана 101,0 против 22,5 в контроле) и нарастание коэффициента LF / HF. Наши данные согласуются с исследованиями, проведенными ранее [6], и позволяют предположить, что зарегистрированные нами нарушения сердечного ритма (Narr) также являются предсердными экстрасистолами. Проведение корреляционного анализа по Спирмену показало положительную связь Narr

с такими показателями, как SDNN ($r = 0,51$) и RMSSD ($r = 0,57$), а также отрицательную корреляцию с SI ($r = -0,43$). Полученные результаты свидетельствуют о том, что на фоне длительной супрессивной терапии у молодых пациентов с нормальной массой тела развивается тенденция к нарастанию variability сердечного ритма и его парасимпатической составляющей, связанная с повышением количества нарушений сердечного ритма (предположительно предсердных экстрасистол) и со снижением вклада центрального контура регуляции, который, по-видимому, играет роль фактора, нормализующего сердечный ритм. Учитывая, что эти сдвиги аналогичны тем, которые регистрируются при выраженной тахикардии (ЧСС > 90 уд/мин), у всех пациентов с нормальной массой тела важно оценивать выходящие за пределы нормы (в сторону повышения) значения SDNN, RMSSD и CV, поскольку эти сдвиги могут указывать на повышенный риск развития тахикардии и аритмии.

У пациентов с избыточной массой тела регистрировались отклонения ВСР противоположного характера (таблица). У этих пациентов с высокой частотой наблюдались сниженные за пределы нормы значения SDNN (29,6 %), RMSSD (37,0 %) на фоне повышенных значений стресс-индекса (44,4 %) и симпатикотонии (44,4 %), что указывает на снижение variability сердечного ритма и доминирование симпатического отдела регуляции ВНС, являющиеся крайне неблагоприятными прогностическими показателями, характерными для артериальной гипертензии [7]. Следует отметить, что у практически здоровых лиц избыточная масса тела зачастую провоцирует некоторые сходные, но менее выраженные тенденции изменения параметров ВСР (тенденции к сниженным значениям RMSSD и к повышению SI), не достигающие статистической значимости (таблица). Таким образом, очевидно, что у пациентов, прооперированных по поводу ВДРЦЖ, с избыточной массой тела и ожирением, наблюдается негативное влияние длительной супрессивной терапии левотироксином в виде снижения ВСР и повышения риска развития артериальной гипертензии.

Проведенные исследования и данные литературы [6; 7] демонстрируют необходимость индивидуализированной оценки параметров ВСР с учетом ИМТ пациентов, так как это позволит выявлять неблагоприятные тенденции в изменениях сердечного ритма и риск развития БСК у пациентов, длительное время (более 10 лет) получающих лечение супрессивными дозами левотироксина.

Выводы.

1. Молодые пациенты, получающие комплексное лечение по поводу ВДРЦЖ более 10 лет, имеющие избыточную массу тела, являются группой риска по развитию артериальной гипертензии при наличии характерных изменений ВСР: снижение значений SDNN и RMSSD, а также повышение SI и LH / HF.

2. Пациенты с нормальной массой тела, имеющие повышенную ВСР (повышение SDNN, RMSSD и CV), являются группой риска по развитию тахикардии и аритмии. При выявлении вышеуказанных сдвигов необходимо полное кардиологическое обследование для уточнения наличия патологии сердечно-сосудистой системы.

Список использованных источников

1. Revised American Thyroid Association Management Guidelines for Patients with Thyroid Nodules and Differentiated Thyroid Cancer / D. S. Cooper [et al.] // *Thyroid*. – 2009. – Vol. 19. – P. 1167–1214. doi:10.1089/thy.2009.0110.
2. European consensus for the management of patients with differentiated thyroid carcinoma of the follicular epithelium / F. Pacini [et al.] // *Eur. J. Endocrinol.* – 2006. – Vol. 54. – P. 787–803.
3. Румянцев, П. О. Современные принципы терапии левотироксином после операции у больных высокодифференцированным раком щитовидной железы / П. О. Румянцев, С. В. Корнев, У. В. Румянцева // *Опухоли головы и шеи*. – 2013. – № 2. – С. 5–8.
4. Алгоритмы диагностики и лечения злокачественных новообразований / под ред. О. Г. Суконко, С. А. Красного. – Минск, 2012. – С. 440–451.
5. Иванов, Г. Г. Дисперсионное ЭКГ картирование: теоретические основы и клиническая практика / Г. Г. Иванов, А. С. Сула. – М.: Техносфера, 2009. – 190 с.
6. Артишевский, С. Н. Вегетативная регуляция сердечного ритма у больных с патологией щитовидной железы на фоне супрессивной терапии L-тироксина: автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.06; 14.00.03 / С. Н. Артишевский; Респ. науч.-практ. центр «Кардиология» Мин-ва здравоохран. Респ. Беларусь. – Минск, 2004. – 20 с.
7. Фролов, А. В. Контроль механизмов адаптации сердечной деятельности в клинике и спорте / А. В. Фролов. – Минск, 2011. – 216 с.

References

1. Cooper D. S., Doherty G. M., Haugen B. R., Kloos R. T., Lee S. L., Mandel S. J., Mazzaferri E. L., McIver B., Pacini F., Schlumberger M., Sherman S. I., Steward D. L., Tuttle R. M. Revised American Thyroid Association Management Guidelines for Patients with Thyroid Nodules and Differentiated Thyroid Cancer. *Thyroid*, 2009, vol. 19, pp. 1167–1214. doi:10.1089/thy.2009.0110.
2. Pacini F., Schlumberger M., Dralle H., Elisei R., Smit J. W. A., Wiersinga W. European consensus for the management of patients with differentiated thyroid carcinoma of the follicular epithelium. *European Journal of Endocrinology*, 2006, vol. 54, pp. 787–803. doi:10.1530/eje.1.02158.
3. Rumiantsev P. O., Kornev S. V., Rumiantseva U. V. Modern principles of levothyroxine therapy after operation of patients with well-differentiated thyroid cancer. *Opukholi golovy i shei* [Head and neck tumors (HNT)], 2013, no. 2, pp. 5–8. (in Russian)
4. Sukonko O. G., Krasny S. A. (eds.) *Algorithms of diagnosis and treatment of malignant neoplasms*. Minsk, Professional'nye izdaniia Publ., 2012, pp. 440–451. (in Russian)
5. Ivanov G. G., Sula A. S. *ECG dispersion mapping: theoretical fundamentals and clinical practice*. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2009. 190 p. (in Russian)
6. Artishevsky S. N. *Vegetative regulation of the heart rhythm of patients with thyroid cancer on the background of suppressive therapy with L-thyroxine*. Minsk, 2004. 20 p.
7. Frolov A. V. *Control of adaptation mechanisms of the cardiac activity in hospital and sports*. Minsk, Poliprint, 2011. 216 p.

Информация об авторах

Митюкова Татьяна Алексеевна – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник, Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mityukovat@gmail.com.

Леонова Татьяна Авинировна – канд. мед. наук, заведующая отделением, Минский городской клинический онкологический диспансер (ул. Академическая, 2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: avinir@mail.ru.

Безлер Жанна Анатольевна – доцент, Белорусский государственный медицинский университет (пр. Дзержинского, 83, 220116, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bezler@tut.by.

Кохан Светлана Болеславовна – науч. сотрудник, Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Skohan1@yandex.ru.

Лузина Евгения Борисовна – мл. науч. сотрудник, Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: eva3008199@mail.ru.

Полулях Ольга Евгеньевна – науч. сотрудник, Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Для цитирования

Индекс массы тела и формирование сердечно-сосудистой патологии у пациентов, получающих лечение супрессивными дозами левотироксина / Т. А. Митюкова [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 98–102.

Information about the author

Mityukova Tatyana Alekseevna – Ph. D. (Biology), Leading researcher, Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mityukovat@gmail.com.

Leonova Tatyana Avinirovna – Ph. D. (Medicine), Head of the Department, Minsk City Clinical Oncologic Dispensary (2, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: avinir@mail.ru.

Bezler Zhanna Anatolyevna – Assistant Professor, Belarusian State Medical University (83, Dzerzhynskiy Ave., 220116, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bezler@tut.by.

Kohan Svetlana Boleslavovna – Researcher, Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Skohan1@yandex.ru.

Luzina Evgenia Borisovna – Junior researcher, Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: eva3008199@mail.ru.

Polulyach Olga Evgenyevna – Researcher, Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

For citation

Mityukova T. A., Bezler Zh. A., Leonova T. A., Kohan S. B., Luzina E. B., Poluljah O. E. Body mass index and the formation of cardiovascular pathology in patients treated with suppressive doses of levothyroxine. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 98–102. (in Russian)

SSN 0002–354X (print)

УДК 616.211-089.844:616.212.3-089.843

Поступило в редакцию 19.10.2016

Received 19.10.2016

С. А. Иванов¹, член-корреспондент И. В. Залуцкий²¹*Гомельский государственный медицинский университет, Гомель, Республика Беларусь*²*Институт физиологии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***РЕКОНСТРУКЦИЯ НАРУЖНОГО НОСА АУТОЛОГИЧНЫМИ ТКАНЯМИ И ПЛАСТИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОМ С ВКЛЮЧЕНИЕМ АЛЛОГЕННОГО ХРЯЦА**

Исследованы заживление раны и косметический эффект 54 реконструкций наружного носа после удаления опухолей кожи. Используются клинические методы, цитологическое исследование раневого отделяемого, ультразвуковое исследование неоноса, шкала оценки рубца и визуальная аналоговая шкала. Выполнено сравнение результатов при использовании аутологичных тканей ($n = 30$) и пластического материала с включением аллогенного хряща ($n = 24$). Не обнаружено значимых различий в процессе заживления раны, частоте послеоперационных осложнений, в данных оценки послеоперационного рубца, в субъективной оценке косметического эффекта между сравниваемыми группами. При ультразвуковом исследовании не выявлено признаков значительной резорбции трансплантата.

Ключевые слова: дефекты наружного носа, реконструкция наружного носа, аллогенный хрящ.

S. A. Ivanov¹, Corresponding Member I. V. Zalutsky²¹*Gomel State Medical University, Gomel, Republic of Belarus*²*Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***RECONSTRUCTION OF THE EXTERNAL NOSE USING AUTOLOGOUS TISSUE AND PLASTIC MATERIAL, INCLUDING AN ALLOGENIC CARTILAGE GRAFT**

Wound healing and cosmetic results of 54 reconstructions of the external nose were evaluated. The clinical methods, the cytological examination of wound samples, the ultrasound examination of the neonose, the wound evaluation scale, and the visual analogue scale were used. We compared the results after the reconstruction with the use of autologous tissue ($n = 30$) and plastic material, including an allogenic cartilage graft ($n = 24$). No significant differences in wound healing, local complication rates, wound evaluation scores, and visual analogue scores were observed. The ultrasound examination of neonose didn't detect significant resorption of allogenic cartilage.

Keywords: nasal defects, reconstruction of the nose, allogenic cartilage.

Введение. Наружный нос (НН) является центром лицевого рельефа и определяет индивидуальный облик человека. Образование дефектов носа может быть следствием травмы или удаления опухолей. Задачи реконструкции: кожа неоноса должна иметь естественный вид, контуры должны быть симметричными, должна быть сохранена функция проведения воздуха, изменения в донорской зоне должны быть минимальными [1–5]. В настоящее время эти задачи решаются следующим образом. Дефект наружной кожи устраняют лоскутами из других анатомических единиц (АЕ) лица. Каркасные структуры формируют хрящевыми аутоотрансплантатами, реже – силиконовыми имплантатами. Внутреннюю выстилку создают лоскутами из соседних АЕ или аутодермотрансплантатами (АДТ). Недостатками имплантов является относительная дороговизна, риск формирования асептических гранулём и отторжения [2]. Недостатки аутоотрансплантации хряща: ограниченность материала, дополнительная операционная травма в донорской зоне, увеличение длительности операции, у пожилых пациентов хрящ может быть оссифицирован [2; 4; 5]. Для решения перечисленных проблем могут быть использованы аллогенные хрящевые трансплантаты (АХТ). Тем не менее, можно констатировать скептическое отношение к АХТ, что подтверждается отсутствием сведений о его использовании для реконструкции носа в доступной литературе. Заявляемые преимущества этого пластического материала (ПМ) не исключают предположений о негативном влиянии на процесс заживления и окончательный косметический результат. Расширение сферы применения аллохряща требует доказательств того, что АХТ не ухудшает процесс заживления раны и отдаленные косметические результаты в сравнении с реконструкцией аутологичными тканями.

Цель исследования – сравнить результаты реконструкции НН аутологичными тканями и ПМ с включением АХТ. Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- 1) сравнить результаты заживления раны;
- 2) сравнить частоту послеоперационных осложнений;
- 3) сравнить отдаленный косметический эффект после устранения дефектов НН аутологичными тканями и ПМ с включением АХТ.

Материал и методы исследования. Проанализированы результаты 54 реконструкций НН, выполненных в Гомельском областном клиническом онкологическом диспансере в 2014–2016 гг. Показания к реконструкции – пострезекционный дефект после удаления опухоли кожи – 49, наличие дефекта после лучевого лечения рака кожи – 2, наличие дефекта после хирургического лечения рака кожи – 3. Для проведения исследования сформированы две группы. Первая (основная) группа: 24 пациента, которым выполнена реконструкция ПМ с включением АХТ. Вторая (контрольная) группа: 30 пациентов, которым выполнена реконструкция НН аутологичными тканями. Сравнительная характеристика основной и контрольной групп по демографическим и клиническим параметрам представлена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Стратификационная характеристика групп

Table 1. Stratification characteristic of the groups

Параметр Parameter	Основная (реконструкция ПМ с включением АХТ), Main (reconstruction with plastic material, including allogenic cartilage graft), <i>n</i> = 24	Контрольная (реконструкция аутологичными тканями), Control (reconstruction with autologous tissue), <i>n</i> = 30
Мужчины : женщины, число пациентов Men : women, number of patients	10 : 14	12 : 18
Средний возраст, лет Average age, years	61,9 ± 5,9	63,9 ± 7,8
Средняя площадь дефекта, см ² Average defect area, cm ²	7,4 ± 1,6	6,9 ± 1,5
Число утраченных слоев ткани Number of lost tissue layers	Один (только кожа) One (only skin)	21
	Два (кожа и хрящ, кожа и кость) Two (skin and cartilage, skin and bone)	5
	Три (сквозной дефект) Three (throughout defect)	4
Наличие факторов, усугубляющих риск осложнений, число пациентов Presence of the factors aggravating the risk of complications, number of patients	12 (50,0 %)	10 (33,3 %)

В качестве факторов, усугубляющих риск осложнений, учтены следующие: лучевая терапия или операция в анамнезе, сахарный диабет, выраженное перитуморозное воспаление до операции. Различия по половому и возрастному распределению, по средней площади раневого дефекта между основной и дополнительной группами не являются статистически значимыми, $p > 0,05$ по всем этим критериям. Доля изъязвлений с утратой двух и трех слоев ткани НН более высока в основной группе, различие статистически значимое, $p < 0,00001$. Доля пациентов с более высоким риском послеоперационных осложнений выше в основной группе, но различие не является статистически значимым, $p > 0,05$. Таким образом, исходные условия, в которых выполнялась реконструкция НН у пациентов основной группы, не были более благоприятными, чем у пациентов контрольной группы.

Реконструкция аутологичными тканями выполнялась путем транспозиции кожно-фасциального лоскута (КФЛ) из спинки носа (9 операций), щеки (17 операций), лба (4 операции) по описанным в литературе методикам [1–5].

Техника реконструкций ПМ с использованием АХТ имела особенности в зависимости от числа утраченных тканей НН. Устранение двухслойных дефектов выполнялось одномоментно

путем трансплантации аллохряща и транспозиции КФЛ из медиальной части щеки или спинки носа [6]. Для устранения сквозных дефектов НН формировали многослойный ПМ из лобного или мелолабиального лоскута, АХТ и АДТ [6]. Ножку лоскута иссекали через 3–4 недели после транспозиции. АХТ формировали из реберного хряща трупных доноров и помещали в щелевидный тоннель в подкожном слое лоскута, чтобы обеспечить положение между кровоснабжаемыми раневыми поверхностями.

Все операции выполнены одним коллективом хирургов, в послеоперационном периоде назначалось однотипное противовоспалительное и посиндромное лечение.

Методы исследования включали клинический осмотр, цитоконию раневого мазка, оценку рубца по шкале Hollander Wound Evaluation Scale (HWES) [7], субъективную оценку отдаленных косметических результатов по визуальной аналоговой шкале (ВАШ) [8], ультразвуковое исследование неоноса. Клиническая оценка раневого процесса проводилась ежедневно после операции до заживления раны и включала оценку местной воспалительной реакции, определение срока эпителизации рубца, регистрацию частоты и структуры местных послеоперационных осложнений. Цитологическое исследование отделяемого из раны выполняли на третьи, пятые и седьмые сутки после вмешательства. Материал получали при помощи пуговчатого зонда или цитощетки из зоны непосредственного прилегания АХТ. Отделяемое наносилось на предметное стекло, окрашивалось по Май-Грюнвальду (фиксация и докрасивание азур-эозином). Исследование клеточного состава проводилось при помощи светового микроскопа, объектив 100×, окуляр 10 × 120. Учитывалось пропорциональное распределение клеточных элементов в процентах.

Статистическая обработка данных – расчет средней величины и отклонения, критерий Chi-square для сравнения непараметрических клинических параметров, *t*-критерий Стьюдента сравнения клеточного состава раневых мазков; статистическая значимость $p < 0,05$. Использован пакет прикладных программ Statistica 7.0.

Результаты и их обсуждение. Наиболее важные клинические критерии заживления раны: выраженность и длительность отека и гиперемии, характер и количество отделяемого, сроки эпителизации рубца. Сравнение этих признаков в группах важно для выявления реакции тканей на имплантированный АХТ. Умеренно выраженный отек и гиперемия, скудное серозное из раны наблюдались у всех пациентов в течение первых–вторых суток после операции. Длительность этих проявлений более трех суток расценивалась как раневое воспаление, наличие гнойного отделяемого – как нагноение раны. Первые островки эпителия появлялись на поверхности раны спустя семь–девять суток у большинства пациентов, полная эпителизация регистрировалась на 9–12-е сутки. Исключение составили случаи состоявшегося парциального некроза КФЛ. В этих наблюдениях рана заживала вторичным натяжением, отек и гиперемия сохранялись более трех суток, формирование эпителиального покрова завершалось в срок 18–30 суток. Результаты клинической оценки заживления в группах пациентов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Клиническая оценка заживления раны

T a b l e 2. Clinical evaluation of wound healing

Клинический признак Clinical evidence	Основная (реконструкция ПМ с включением АХТ), Main (reconstruction with plastic material, including allogenic cartilage graft), $n = 24$	Контрольная (реконструкция аутологичными тканями), Control (reconstruction with autologous tissue), $n = 30$	Критерий значимости различия, Significance difference criterion, p
Отек, гиперемия более трех суток, число наблюдений Edema, hyperemia after more than 3 days, number of observations	4 (16,7 %)	6 (20 %)	0,1
Отделяемое более трех суток, число наблюдений Wound fluid after more than 3 days, number of observations	5 (20,8 %)	7 (23,3 %)	0,99
Полная эпителизация рубца, суток Complete epithelialization of scar, days	11,1 ± 2,7	11,8 ± 2,0	0,94

Клинические данные не выявили статистически значимых различий в процессе заживления раны у пациентов основной и контрольной группы.

Цитологическое исследование отделяемого из раны выполнено у 10 пациентов основной и у 10 пациентов контрольной группы. При цитоскопии учитывали пропорциональное представительство клеточных элементов в мазке. Динамика изменений клеточного состава в раневом отделяемом представлена в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Данные цитоскопии раневого отделяемого

Table 3. Cytoscopy data on the wound fluid

Тип клеток Cell type	Группа пациентов Patient group	Пропорция клеточных типов, % Proportion of cell types		
		3-и сутки 3 days	5-е сутки 5 days	7-е сутки 7 days
Фагоцитирующие нейтрофилы Phagocytic neutrophils	Основная Main	35,5	24,9	20,9
	Контрольная Control	29,7	25,0	22,7
Нефагоцитирующие нейтрофилы Phagocytic neutrophils	Основная Main	45,9	43,5	38,3
	Контрольная Control	49,5	47,9	46,2
Фагоцитирующие макрофаги Phagocytic macrophages	Основная Main	7,5	10,8	13,7
	Контрольная Control	3,8	7,1	6,1
Нефагоцитирующие макрофаги Phagocytic macrophages	Основная Main	5,9	4,1	6,6
	Контрольная Control	4,7	3,9	3,8
Лимфоциты Lymphocytes	Основная Main	5,2	10,6	7,4
	Контрольная Control	11,4	11,9	10,7
Фибробласты Fibroblasts	Основная Main	–	6,1	13,1
	Контрольная Control	0,9	4,2	9,5

Отмечены следующие тенденции. На третьи сутки после операции в раневом отделяемом пациентов обеих групп преобладали нейтрофилы (81,4 % – в основной группе и 79,2 % – в контрольной группе), фагоцитирующие формы представлены в большей пропорции. Доля нейтрофильных лейкоцитов во временном интервале от трех до семи суток после операции последовательно уменьшалась в обеих группах. Снижение пропорции нейтрофильных клеток происходило в большей степени за счет фагоцитирующих форм. Отмечается менее выраженное уменьшение доли фагоцитирующих нейтрофилов в группе контроля. Динамика представительства нейтрофильных элементов в мазках пациентов обеих групп соответствует постепенному обратному развитию экссудативной воспалительной реакции на третьи–седьмые сутки после операции.

Общее количество макрофагов в течение контрольного периода характеризуется относительной стабильностью в обеих группах. Лишь на седьмые сутки после вмешательства наблюдается нарастание фагоцитирующих и нефагоцитирующих форм у пациентов основной группы. Пропорция клеточных форм при этом меняется от примерно равного распределения в третьи сутки к явному преобладанию нефагоцитирующих форм на седьмые сутки. Это может свидетельствовать о нарастании фагоцитоза по мере стихания экссудативной реакции к четвертому–пятому дню после операционной травмы в обеих группах.

Удельное число лимфоцитов характеризуется нарастанием от третьих к пятым суткам и последующим снижением к концу недели после операции в основной группе, показатели в контрольной группе стабильны. Динамика указывает на пик и стихание местной воспалительной реакции после реконструктивной операции.

Представительство клеток фибробластического ряда в мазках нарастает на протяжении трех–семи суток у пациентов обеих групп. Это свидетельствует о начале процесса репарации в ране.

Различие данных цитоскопии раневого отделяемого в группах не имеет статистической значимости во все сроки и по всем позициям, $p > 0,05$. Полученные данные не подтверждают предположения о негативном влиянии АХТ на течение раневого процесса.

Местные послеоперационные осложнения в нашем материале развились у семи пациентов. В их числе четыре парциальных некроза КФЛ, два нагноения раны, одно отторжение АХТ. У пяти из этих семи пациентов имели место факторы, повышающие риск осложнений. В основной группе осложнения отмечены после трех реконструкций НН (12,5 %, два парциальных некроза КФЛ, одно отторжение КФЛ). Оба наблюдения некроза КФЛ зарегистрированы при использовании лоскута из спинки носа (способ Rieger), который имеет значительно меньшую толщину по сравнению с лобным или щечным лоскутом. Зона некроза КФЛ локализовалась вне контакта с АХТ. При вторичном заживлении обнаженный аллохрящ быстро покрывался грануляциями и рубцевался. Вероятная причина некроза в этих наблюдениях – нарушение кровотока в КФЛ из-за компрессии в месте контакта с АХТ. У одной пациентки, оперированной по поводу поздней лучевой язвы, развилось нагноение рубца через восемь недель после операции, хотя рана зажила первичным натяжением без изменений со стороны КФЛ. Была выполнена вторичная хирургическая обработка раны: удален АХТ, иссечены края рубца, проведено устранение дефекта КФЛ. После этого рана зажила без осложнений, пациентка находится под динамическим наблюдением. Это единственный случай септического осложнения вне связи с некрозом КФЛ, а обусловленный реакцией отторжения АХТ. В контрольной группе состоялись 4 осложнения (13,3 %, два – парциальные некрозы КФЛ, два – нагноения раны). Частота осложнений в группах не имеет статистически значимого различия, $p = 0,9$. Эти данные не дают оснований полагать, что АХТ повышает риск осложнений со стороны послеоперационной раны.

Клиническая оценка неоноса проводилась спустя 4, 12 и 25 недель после реконструкции. В основной группе не выявлено признаков деформации АХТ или нарушения носового дыхания ни в одном наблюдении. Ткани неоноса сохраняли близкую к естественной упругость. В группе контроля выявлено одно нарушение носового дыхания при реконструкции крыла носа дубликатурой лоскута из носощечной области. Причина – избыточная толщина и пролапс восстановленной субъединицы.

Ультразвуковое исследование (УЗИ) структур неоноса выполнено у 8 пациентов основной группы в сроки от 6 до 18 месяцев после операции. Во всех наблюдениях удалось визуализировать АХТ в толще ПМ. Фрагмент хряща лоцировался в виде однородной гипоэхогенной пластинки с четким контуром толщиной 0,2 см (рис. 1). Длина и ширина АХТ, определяемые при УЗИ, были меньше первоначальных размеров на 0,2–0,3 см во всех наблюдениях.

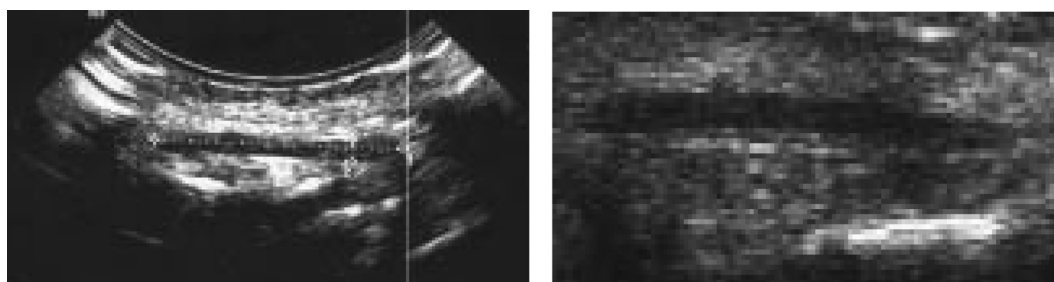


Рис. 1. АХТ в структуре неоноса при УЗИ, 12 месяцев после операции

Fig. 1. Allogenic cartilage grafts in the neoseptum structure during ultrasound examination, 12 months after operation

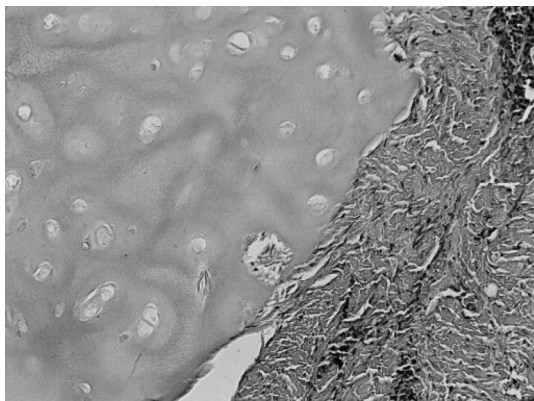


Рис. 2. Микрофотограмма ПМ, гематоксилин-эозин, увеличение $\times 100$

Fig. 2. Photomicrography of plastic material, hematoxylin-eosin, $\times 100$ magnification

Гистологическое исследование фрагментов неонеса выполнено двум пациентам основной группы спустя 4 и 16 месяцев после реконструкции. Исследование проводилось при помощи светового микроскопа, окраска гематоксилином и эозином. Микрофотограмма представлена на рис. 2.

В препарате выявляется фрагмент хрящевого матрикса, окруженный грубоволокнистой фиброзной тканью, с четким контуром, без признаков острого воспаления и гнойного расплавления.

Для оценки косметического эффекта использовали шкалу HWES – Hollander Wound Evaluation Scale и визуальную аналоговую шкалу (ВАШ). HWES предусматривает оценку рубца по 6 критериям. Результат 5–6 баллов расценивается как субоптимальный (приемлемый) или оптимальный [6]. В основной группе число пациентов с результатом 6 баллов – 14

(58,3 %), 5 баллов – 4 (16,7 %), суммарная доля оптимальных/субоптимальных результатов – 18 (75,0 %). В группе контроля число пациентов с результатом 6 баллов – 17 (56,7 %), 5 баллов – 7 (20,0 %), суммарная доля оптимальных/субоптимальных результатов – 18 (76,7 %). Различия между группами по этому критерию не имеет статистической значимости, $p = 1,1$.

ВАШ предусматривает определение эффекта самим пациентом по 100-балльной шкале. Оптимальными считаются оценки более 65 баллов, субоптимальными – 50–65 баллов [7]. Среднее значение в основной группе составило $64,7 \pm 8,9$ баллов. Число пациентов с результатом 65 и более баллов – 13 (54,2 %), 50–64 балла – 9 (37,5 %), менее 50 баллов – 2 пациента (8,3 %). Среднее значение в группе контроля составило $63,6 \pm 7,0$ баллов. Число пациентов с результатом 65 и более баллов – 19 (63,3 %), 50–64 балла – 9 (30,0 %), менее 50 баллов – 2 пациента (6,7 %). Вид носа после реконструкции ПМ с включением АХТ представлен на рис. 3 и 4.

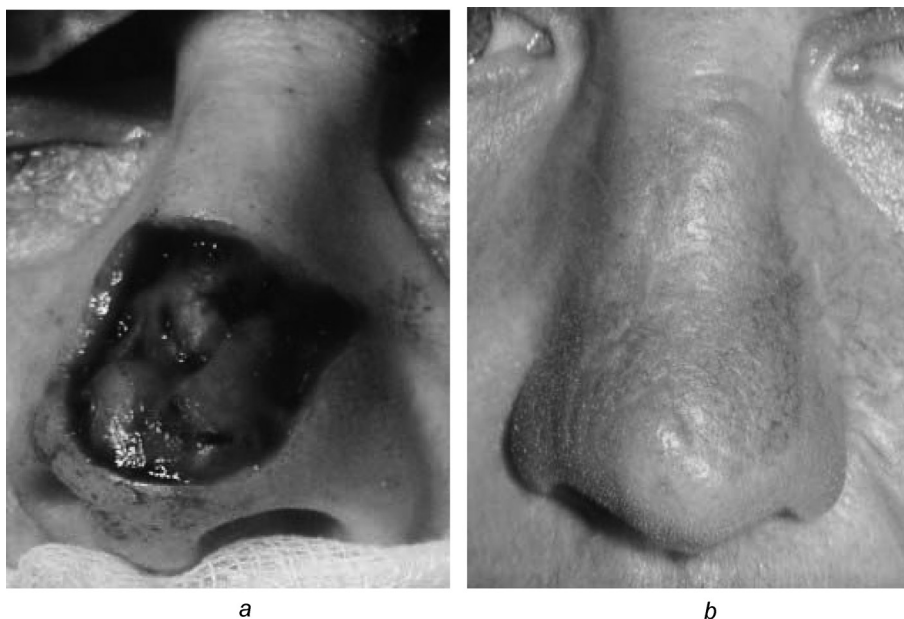


Рис. 3. Устранение двухслойного дефекта кончика и спинки носа, женщина, 59 лет; HWES – 5 баллов, ВАШ – 74 балла: *a* – пострезекционный дефект, *b* – 34 недели после операции

Fig. 3. Restoration of two-layer defect of nasal tip and dorsum, woman, 59 years, HWES – 5 points, Visual analogue scale (VAS) – 74 points: *a* – postresection defect, *b* – 34 weeks after operation

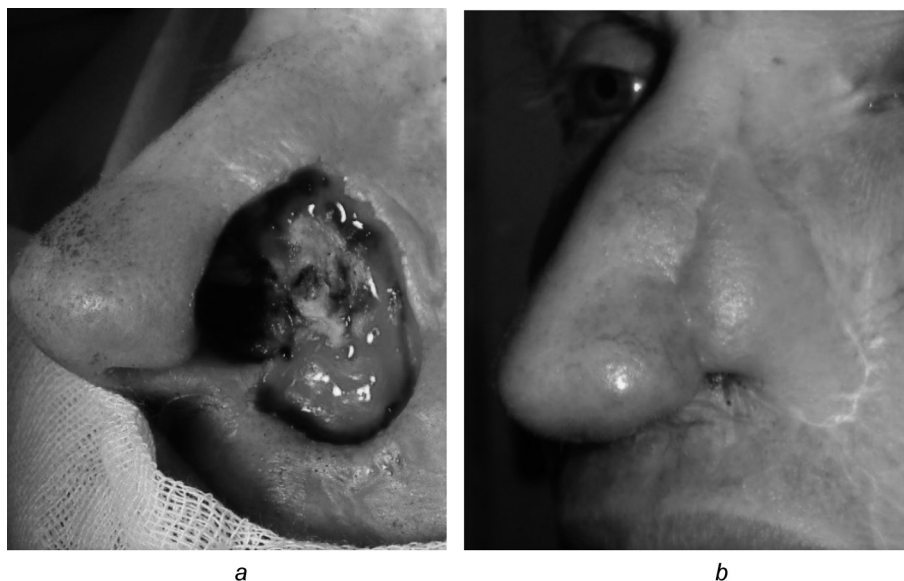


Рис. 4. Устранение сквозного дефекта крыла и ската носа мужчины, 63 года; HWES – 4 балла, ВАШ – 66 баллов; *a* – пострезекционный дефект, *b* – 60 недель после операции

Fig. 4. Restoration of full-thickness defect of the nasal ala and sidewall, man 63 years, HWES – 4 points, VAS – 66 points; *a* – postresection defect, *b* – 60 weeks after operation

Заключение. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии статистически значимых различий в течении раневого процесса и частоте послеоперационных осложнений, в окончательных косметических результатах при реконструкции НН ПМ с включением АХТ и аутологичными тканями. Отторжение АХТ развилось в 1 из 24 наблюдений (4,2 %). УЗИ выявило АХТ без выраженных признаков лизиса в структуре неоноса через 6 и более месяцев после реконструкции у всех обследованных пациентов. Гистологическое исследование подтверждает формирование фиброзной капсулы вокруг АХТ после заживления.

Список использованных источников

1. Baker, S. R. *Principles of Nasal Reconstruction* / Baker S. R. – New York: Springer Science + Buiseness Media, 2011. – 587 p.
2. Beahm, E. K. *Concepts in Nasal Reconstructions* / E. K. Beahm, R. L. Walton, G. C. Burget // *Principles of Cancer Reconstructive Surgery*. – New York: Springer, 2008. – P. 161–189.
3. Menick, F. J. *Nasal Reconstruction: Art and Practice* / Menick F. J. – Elsevier, 2009. – 759 p.
4. Thornton, J. F. *Nasal Reconstruction: An Overview and Nuances* / J. F. Thornton, J. R. Griffin, F. C. Constantine // *Semin. Plast. Surg.* – 2008. – N 22. – P. 257–268. doi.org/10.1055/s-0028-1095885.
5. Unger, J. G. *Nasal reconstruction* / J. G. Unger, J. F. Thornton, J. R. Griffin // *Selected Readings in Plastic Surgery*. – 2014. – Vol. 11, issue R6. – P. 1–45.
6. Иванов, С. А. Устранение сквозных дефектов наружного носа пластическим материалом с использованием аллохряща / С. А. Иванов, И. Д. Шляга // *Оториноларингология. Восточная Европа*. – 2016. – № 1. – С. 64–71.
7. Wound registry: Development and validation / J. J. Hollander [et al.] // *Ann. Emerg. Med.* – 1995. – N 25. – P. 675–685. doi.org/10.1016/s0196-0644(95)70183-4.
8. Quinn, J. V. An assessment of clinical wound evaluation scales / J. V. Quinn, G. A. Wells // *Acad. Emerg. Med.* – 1998. – N 5. – P. 583–586. doi.org/10.1111/j.1553-2712.1998.tb02465.x.

References

1. Baker S. R. *Principles of Nasal Reconstruction*. New York, Springer Science + Buiseness Media, 2011. 587 p. doi: 10.1007/978-0-387-89028-9.
2. Beahm E. K., Walton R. L., Burget G. C. *Concepts in Nasal Reconstructions. Principles of Cancer Reconstructive Surgery*. New York, Springer, 2008, pp. 161–189.
3. Menick F. J. *Nasal Reconstruction: Art and Practice*. Elsevier, 2009. 759 p.
4. Thornton J. F., Griffin J. R., Constantine F. C. *Nasal Reconstruction: An Overview and Nuances. Seminars in Plastic Surgery*, 2008, no. 22, pp. 257–268. doi.org/10.1055/s-0028-1095885.

5. Unger J. G., Thornton J. F., Griffin J. R. Nasal reconstruction. *Selected Readings in Plastic Surgery*, 2014, vol. 11, no. R6, pp. 1–45.
6. Ivanov S. A., Shlyaga I. D. Reconstruction of the full-thickness nose defects by plastic material using allogenic cartilage. *Otorinolaringologija. Vostochnaja Evropa* [Otorinolaryngology. Eastern Europe], 2016, no. 1 (22), pp. 64–71. (in Russian)
7. Hollander J. E., Singer A. J., Valentine S., Henry M. C. Wound registry: Development and validation. *Annals of Emergency Medicine*, 1995, no. 25, pp. 675–685. doi.org/10.1016/s0196-0644(95)70183-4.
8. Quinn J. V., Wells G. A. An assessment of clinical wound evaluation scales. *Academic Emergency Medicine*, 1998, no. 5, pp. 583–586. doi.org/10.1111/j.1553-2712.1998.tb02465.x.

Информация об авторах

Иванов Сергей Анатольевич – канд. мед. наук, доцент, Гомельский государственный медицинский университет (ул. Ланге, 5, 246000, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: srgivgm@rambler.ru.

Залуцкий Иосиф Викторович – член-корреспондент, д-р мед. наук, профессор, директор, Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: IZalutsky@gmail.com.

Для цитирования

Иванов, С. А. Реконструкция наружного носа аутологичными тканями и пластическим материалом с включением аллогенного хряща / С. А. Иванов, И. В. Залуцкий // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 103–110.

Information about the author

Ivanov Sergei Anatolievich – Ph. D. (Medicine), Associated Professor, Gomel State Medical University (5, Lange Str., 246000, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: srgivgm@rambler.ru.

Zalutsky Iosif Victorovich – Corresponding Member, D. Sc. (Medicine), Professor, Director, Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: IZalutsky@gmail.com.

For citation

Ivanov S. A., Zalutsky I. V. Reconstruction of the external nose using autologous tissue and plastic material, including an allogenic cartilage graft. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 103–110. (in Russian)

ISSN 0002–354X (print)

НАУКИ О ЗЕМЛЕ**EARTH SCIENCES**

УДК 551.24(477+553.98)

Поступило в редакцию 21.10.2016

Received 21.10.2016

Член-корреспондент Р. Е. Айзберг*Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***О СЕГМЕНТАЦИИ ПРИПЯТСКО-ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОГО АВЛАКОГЕНА**

Формирование и сегментация Припятско-Днепровско-Донецкого авлакогена происходили в процессе герцинского тектогенеза, когда были образованы синрифтовые Припятский и Днепровский прогибы и пострифтовые инверсионные Донецкое складчатое сооружение и кряж Карпинского. Особенности сопряжения этих инверсированных и неинверсированных структур связаны с их тектонической позицией, дифференцированным характером вертикальных и горизонтальных движений блоков земной коры по простиранию авлакогена, ролью поперечных сбросо-сдвигов в автономизации продольных сегментов, соотношением с элементами древней архитектуры фундамента.

Ключевые слова: авлакоген, продольные сегменты, зоны сочленения продольных сегментов, неинверсированные рифты, инверсированные рифты, поперечные сдвиговые зоны палеорифтов.

Corresponding Member R. Ye. Aizberg*Institute for Nature Management of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***SEGMENTATION OF THE PRIPYAT–DNIEPER–DONETSK AULACOGEN**

The formation and segmentation of the Pripyat–Dnieper–Donetsk aulacogen took place during the Hercynian tectogenesis, when the sinrift Pripyat and Dnieper troughs and the postrift inverted Donetsk folded structure and Carpinsky mountain ridge were formed. The special features of these inverted and noninverted structures are due to their tectonic position, differentiated vertical and horizontal movements of the Earth's crust blocks along the aulacogen strike, the contribution of transverse fault-shifts to the developmental automism of the longitudinal segments, and their correlation with the old basement structural elements.

Keywords: aulacogen, longitudinal segments, zones of a joint of longitudinal segments, noninverted rift, inverted rift, cross shift zones of paleorift.

Припятско-Днепровско-Донецкий герцинский авлакоген (далее – ПДД авлакоген), как и иные протяженные палеорифтовые системы, характеризуется отчетливо выраженной продольной сегментацией. Обособляемые основные первопорядковые продольные сегменты – неинверсированные Припятский и Днепровский прогибы, инверсированное Донецкое складчатое сооружение (далее – ДСС) контролируют в пределах Беларуси и Украины размещение крупных нефтегазовых, угленосных и соленосных горно-промышленных регионов. К востоку от Донецкого сегмента на территории России располагается пространственно и генетически сопряженный с ним погребенный кряж Карпинского, также представляющий собой инверсированную пострифтовую структуру ПДД авлакогена. Весь авлакоген является западным звеном Сарматско-Туранского сквозьлитосферного линеамента [1].

Согласно представлениям [2], сегментация рифтовых систем теоретически отражает реакцию литосферы на растяжение, хотя и имеет некоторую унаследованность от дорифтовой структуры фундамента. Продольные сегменты ПДД авлакогена характеризуются резким изменением простирания, закономерным уменьшением глубины залегания дорифейского фундамента от 20 до 6 км в направлении с востока (кряж Карпинского) на запад (Припятский прогиб), переменной шириной, различием условий седиментации синрифтового герцинского литотектонического комплекса, проявлением пострифтового инверсионного тектогенеза в пределах вос-

точных сегментов. Указанные факторы и особенности син- и пострифтовой сегментации связаны с пространственной позицией звеньев авлакогена, дифференцированными на всем его протяжении амплитудами горизонтальных (в т. ч. вращательных) и вертикальных движений блоков земной коры, соотношением с элементами древней догерцинской архитектуры фундамента. Азимутальное смещение продольных сегментов в зонах их сопряжения отражает важную роль поперечных субмеридиональных разломов глубинного заложения в автономизации отдельных частей ПДД рифта. Эти разломы, как и поперечные структуры иных внутриконтинентальных рифтов, по результатам геодинамического воздействия на синрифтовые процессы сходны с трансформными или трансферными разломами (трансформы и трансферы) в зонах спрединга срединоокеанических рифтов и хребтов. Как показано применительно к этим структурам и внутриконтинентальному Байкальскому рифту [3], невозможно раскрытие рифтовой структуры без поперечных трансформ (трансферов) или сдвигов. В сегментации ПДД авлакогена поперечные сбросо-сдвиги являлись одним из ведущих факторов [4–8]. Линейная структура ПДД авлакогена, в общем, была наложена на дискордантные структуры кристаллического субстрата, при этом особое значение при оценке эволюции авлакогена имеют зоны и узлы его пересечения с субмеридиональными разломами архейско-палеопротерозойского заложения и ограничивающими ими блоками фундамента.

Начальная стадия герцинского рифтогенеза в пределах Сарматско-Туранского линеамента, вероятно, связана со срединно-океаническим хребтом Палеотетиса, подхотившего в девонское время к юго-западному краю Евразийского континента. На продолжении этого хребта возник Туаркырский рифт, который проградировал на северо-запад в глубь континента в виде трансформного разлома и проявился как правосторонний сдвиг [9]. Вдоль него постепенно закладывались отдельные продольные сегменты ПДД рифтовой системы, при этом Припятский являлся замыкающим на западном фланге. Предшествующие раннеплатформенные элементы земной коры – предполагаемый Днепровско-Донецкий рифейский грабен и продольные субширотные разломы его южной краевой зоны – в значительной мере определяли структурное единство герцинских палеорифтовых сегментов ПДД системы. Своеобразно плановое сочетание ансамбля этих структур: растянутая Z-образная форма и кулисообразное их сочленение с заметным изменением простирания на участках четко выраженных поперечных перемычек (типа Брагинско-Лоевской седловины) и крупнейших разломов или менее отчетливым сопряжением на флангах инверсированных Донецкого складчатого сооружения и кряжа Карпинского.

Поперечные структуры ограничения основных сегментов ПДД авлакогена характеризуются различной морфологией, которая в значительной степени определялась особенностями рифтогенеза и пострифтовой геодинамики на всем его протяжении, а в отдельных звеньях – унаследованной связью с доплатформенными структурами консолидированной коры.

Наиболее полно из поперечных сегментирующих структур ПДД авлакогена изучена Брагинско-Лоевская седловина, разделяющая Припятский и Днепровский синрифтовые прогибы. Она представляет собой отчетливо выраженное поперечное поднятие шириной 20–35 км с глубиной залегания поверхности фундамента от –0,4 км на юге до –3–3,5 км на севере, ограниченное субмеридиональными сдвигами: с запада – левосторонним Лоевским, с востока – правосторонним Верхнеднепровским [5; 8; 10]. Приподнятая южная часть седловины – Брагинский выступ в процессе рифтогенеза являлся индентором (клином вдавливания), вектор горизонтального сжатия которого был направлен с юга (со стороны Украинского щита) на север. Именно на участке индентации создавалось поле максимального поперечного (относительно простирания рифтовой системы) сжатия и дальнейшего его перераспределения в зону растяжения Припятского рифта. Брагинско-Лоевская седловина и субвертикальная зона подстилающей консолидированной коры стали западным полюсом шарнирного излома в системе Припятско-Днепровско-Донецкого ансамбля рифтовых структур с тенденцией раскрытия и горизонтального вращения: Днепровского сегмента – по часовой стрелке, Припятского – против часовой стрелки. В предложенную модель естественно вписывается наблюдаемый на участке Брагинского выступа угловой излом в простирании Припятского и Днепровского грабенов, который по системе северных краевых разломов составляет 15–17°, а по системе южных краевых разломов – 35°. На фоне вра-

щения Припятского и Днепровского сегментов земной коры обе структуры представляют собой в плане клинообразные раздвижки: применительно к Припятскому грабену – 20° , а Днепровскому [4] – $8\text{--}10^\circ$. Такая геодинамическая обстановка, наряду с воздействием Брагинского индентора, способствовала наследованию Брагинско-Лоевской седловины зоны сопряжения раннепротерозойских субмеридиональных разломов сбросо-сдвигового типа – Тетеревско-Брянского и Одеско-Гомельского (Тикичско-Гомельского).

Определяется также пространственная связь Брагинско-Лоевской седловины с аномалиями потенциальных геофизических полей: высокоамплитудной гравитационной ступенью, разделяющей изометричный минимум амплитудой – 55 мГал и интенсивный Черниговский максимум амплитудой более 90 мГал над Брагинско-Лоевской седловиной. С указанной гравитационной ступенью пространственно совпадают границы между магнитными мозаичными аномалиями северо-восточного простирания в Припятском прогибе и крупным Черниговским магнитным максимумом, который территориально совмещен с одноименной положительной аномалией гравитационного поля.

В отличие от синрифтовой Брагинско-Лоевской седловины первого порядка, разделяющей неинверсированные Припятский и Днепровский палеорифтовые грабены, сочленение последнего с инверсированным Днепровским складчатым сооружением представляет собой сложное сочетание поперечных структур дорифтового (догерцинского) субстрата с пострифтовыми структурами Донбасса. По мнению всех украинских исследователей, в позднедевонское и каменноугольное время юго-восточная часть Днепровского прогиба и Донецкий сегмент представляли собой единый седиментационный бассейн, не разделенный сколько-нибудь заметной синрифтовой поперечной структурой. Донецкое складчатое сооружение, инверсированное на пострифтовой стадии, в основном, в послесакмарское пермское время и мезозое, представляет собой по поверхности кристаллического фундамента грабен с глубиной 20–22 км, выполненный преимущественно каменноугольными и девонскими отложениями, а также предполагаемыми образованиями неопротерозоя (риффея?). Палеозойские (преимущественно каменноугольные) отложения выходят на поверхность и дислоцированы в складчатость, характерную для антиклинорий, образуя узкие линейные антиклинали и широкие синклинали.

Современная реальная граница между Днепровским палеорифтовым прогибом и инверсированным ДСС установлена в пределах юго-восточного центриклинального замыкания прогиба – по восточному контуру Бахмутской и Кальмиус-Торезской седловин, разделенных северо-западным погружением субширотной зоны Центрально-Донецкого антиклинория [11–13]. Эта пострифтовая сининверсионная граница отделяет ДСС с позднегерцинско-киммерийским (послесакмарским) режимом складкообразования и регионального подъема амплитудой до 6 км от испытывавшего в это время преимущественное погружение Днепровского прогиба. Догерцинские поперечные структуры Днепровско-Донецкого позднедевонско-раннепермского рифтового прогиба, которые влияли на пострифтовое размежевание Днепровского и Донецкого сегментов ПДД авлакогена, как отмечалось выше, связываются с трассируемыми по геолого-геофизическим данным субмеридиональными разломами архей-палеопротерозойского этапа становления консолидированной земной коры [5; 6]. Они не унаследованы непосредственно в структурах платформенного чехла и поверхности фундамента в виде границ крупных поперечных синрифтовых структур, как это четко проявляется в зоне Брагинско-Лоевской седловины, но несомненно их влияние на многофакторные геодинамические процессы пострифтового обособления восточного звена ПДД авлакогена – Донецкого сегмента и погребенного кряжа Карпинского. На участке сочленения неинверсированного Припятско-Днепровского и инверсированного Донецко-Карпинского звеньев ПДД авлакогена выделяется две зоны догерцинских региональных кулисообразных разломов субмеридионального простирания – Курско-Мариупольская [5, рис. 1] и уже в пределах ДСС – Донецко-Алчевская [11]. А. Е. Лукин [7, рис. 27] уточнил положение первой из них на юго-восточном фланге Днепровского грабена, определяя ее несколько восточнее Курско-Мариупольской трассы. Очевидно, указанный поперечный глубинный разлом характеризуется значительной сдвиговой компонентой, которая в определенные фазы проявилась на герцинской стадии рифтогенеза и оказала влияние на обособление Днепровского и Донецкого сегментов ПДД авлакогена.

Другая поперечная зона глубинных разломов догерцинского заложения трассируется на тектонической карте Украины [11] в западной части ДСС в направлении Донецк–Дебальцево–Алчевск. Эта зона, согласно А. Я. Радзивиллу [13], представлена двумя сопряженными линейными разломами; расстояние между ними в среднем составляет 10 км. Они пересекаются всеми продольными структурно-фациальными подразделениями синрифтовых каменноугольных отложений без пространственных смещений, что свидетельствует о заложении и развитии этих поперечных разломов в догерцинское время. Однако древняя Донецко-Алчевская зона контролирует простираение субпараллельного ей ансамбля линейных поперечных антиклинальных и разрывных структур, картируемых на западном фланге ДСС по комплексу каменноугольных отложений. Таким образом, установленная здесь перекрестная структурная зональность синрифтового литотектонического комплекса отражает сочетание основных пострифтовых инверсионных субширотных структур и простираение унаследованного от догерцинской архитектуры ансамбля субмеридиональных структурных форм.

Кряж Карпинского, как и ДСС, принадлежит Сарматско-Туранскому линеamentу и является восточным сегментом ПДД авлакогена. Этот кряж перекрыт платформенным чехлом, нижняя часть которого на западе представлена меловыми отложениями, а в центре и на востоке – средне- и нижнеюрскими. Граница между кряжем Карпинского и ДСС устанавливается неоднозначно. В соответствии с Международной тектонической картой Европы и смежных областей [14] она приурочена к восточной линии погружения от дневной поверхности инверсированного синрифтового комплекса открытого Донбасса. В то же время Западный (Южно-Цимлянский) блок кряжа Карпинского по существу представляет собой переходную зону, ограниченную поперечным глубинным дорифтовым Батайско-Морозовским разломом [6] от восточной границы типичных инверсионных структур открытого Донбасса, погружающихся далее на восток на небольшую глубину в сторону южной окраины Цимлянского водохранилища, до поперечного Сальско-Котельниковского глубинного разлома и контролируемой им платформенной структуры. Для Западного (Южно-Цимлянского) блока кряжа Карпинского и открытого Донбасса характерны близкий вещественный состав основных каменноугольных синрифтовых формаций с угленосными отложениями, единый тип инверсионной складчатости с узкими линейными антиклиналями и широкими синклиналями. К востоку от субмеридионального Сальско-Котельниковского поднятия в пределах Центрального (Бузгинского) и Восточного (Промысловского) блоков кряжа Карпинского синрифтовые угленосные формации открытого Донбасса и Западного (Южно-Цимлянского) блока замещаются относительно глубоководными морскими глинистыми формациями [9], а поверхность складчатого палеозойского комплекса от этого рубежа ступенчато погружается в широтном направлении до глубины –4 км. По-существу, Центральный и Восточный блоки кряжа Карпинского, в отличие от Западного (Южно-Цимлянского), характеризуются, как и эпигерцинская Скифская плита, достаточно мощным мезозойско-кайнозойским платформенным чехлом, стиль строения которого существенно отличается от одновозрастного комплекса Западного блока и Донбасса. Погруженный складчатый палеозойский фундамент Центрального и Восточного блоков наложен на кристаллический дорифейский (?) фундамент и деформирован в позднегерцинскую стадию, а также на киммерийском и альпийском этапах. По поверхности кристаллического фундамента кряж Карпинского приурочен к узкому грабену глубиной до 20 км, который представляет собой восточное звено в системе аналогичных структур в основании платформенного чехла ПДД авлакогена [9; 15]. Однако в отличие от Припятского, Днепровского и Донецкого сегментов, кряж Карпинского является трансплатформенным: Западный (Южно-Цимлянский) блок располагается, как и отмеченные сегменты авлакогена, в пределах южной периферии древней Восточно-Европейской платформы, а Центральный (Бузгинский) и Восточный (Промысловский) блоки – на северной периферии молодой Скифской плиты. В зоне кряжа Карпинского граница между ВЕП и Скифской плитой установлена примерно по меридиану 42° в. д. [14]. К этой границе в пределах указанной зоны примыкает субмеридиональная полоса протяженностью около 60 км, которая на структурной карте поверхности кристаллического фундамента обособляется как поперечное поднятие [9, рис. 1; 15, рис. 2]. В [9] показано, что это поперечное поднятие ограничено высокоамплитудными субмеридиональными разломами; по-

верхность фундамента в виде горизонтального выступа на этом участке имеет наклон с северо-северо-запада на юго-юго-восток от –6 до –15 км. Исходя из изложенных данных, автор вслед за [7; 15] относит Западный блок кряжа Карпинского к Донецкому складчатому сооружению, восточная граница которого, таким образом, приурочена к поперечному Сальско-Котельниковскому разлому и одноименному поперечному поднятию поверхности кристаллического (догерцинского) фундамента.

Выводы.

Установлены существенные различия в строении зон сопряжения первопорядковых продольных сегментов герцинского ПДД авлакогена: неинверсированных Припятского и Днепровского прогибов и инверсированных Донецкого и Карпинского складчатых сооружений. Различия обусловлены особенностями син- и пострифтовой сегментации западного и восточного звеньев авлакогена, наследования элементов дорифтовой тектоники фундамента и пострифтовых инверсионных процессов.

Одним из основных унаследованных элементов дорифтовой тектоники являются поперечные субмеридиональные сдвиги. К числу первопорядковых сдвиговых зон относятся те структуры, которые соединяют смещенные по простирацию основные сегменты ПДД авлакогена. Именно эти сдвиги в процессе рифтообразования тождественны трансформам и трансферам срединноокеанических спрединговых систем.

Припятский и Днепровский неинверсированные прогибы сопрягаются в зоне Брагинско-Лоевской седловины, которая в соответствии с терминологией элементов сегментации рифтовых систем [16] в пределах ПДД авлакогена является единственной синрифтовой поперечной аккумуляционной структурой.

На рифтовой стадии развития в позднем девоне и карбоне Днепровский, Донецкий и Карпинский бассейны формировались как единая (без резких поперечных границ) область прогибания. Субмеридиональные структуры типа сбросо-сдвигов, в отличие от Брагинско-Лоевской седловины, лишь опосредованно влияли на автономизацию инверсированных складчатых сегментов ПДД авлакогена.

Различие в пострифтовой эволюции основных первопорядковых сегментов ПДД авлакогена, наряду с внутрикратонными геодинамическими событиями, определялось их тектонической позицией по отношению к воздействию позднегерцинских, киммерийских и альпийских окраинно-плитных напряжений со стороны Предкавказского, Прикаспийского и Прикарпатского активных регионов, примыкавших к Палеотетису.

Список использованных источников

1. Айзберг, Р. Е. Сарматско-Туранский линеамент земной коры / Р. Е. Айзберг, Р. Г. Гарецкий, А. М. Синичка // Проблемы теоретической и региональной тектоники. – М.: Наука, 1971. – С. 41–51.
2. Ebinger, C. J. Tectonic development of the western branch of the East African rift system / C. J. Ebinger // *Geol. Soc. Am. Bull.* – 1989. – Vol. 101. – P. 885–903.
3. Балла, З. Кинематика раскрытия Байкала / З. Балла, М. И. Кузьмин, К. Г. Леви // *Геотектоника*. – 1990. – № 2. – С. 80–91.
4. Чекунов, А. В. О раздвигании и вращении блоков земной коры при формировании Днепровско-Донецкого авлакогена / А. В. Чекунов // *Геол. журн.* – 1976. – № 1. – С. 123–127.
5. Чекунов, А. В. Глубинное строение и нефтегазоносность Днепровско-Донецкого палеорифта / А. В. Чекунов, Л. Т. Калужная, Л. И. Рябчун // *Рифтогенез и нефтегазоносность*. – М.: Наука, 1993. – С. 16–24.
6. Гавриш, В. К. Глубинные структуры и методы их изучения / В. К. Гавриш. – Киев: Наукова думка, 1969. – С. 262.
7. Лукин, А. Е. Литогеодинимические факторы нефтегазонакопления в авлакогенных бассейнах / А. Е. Лукин. – Киев: Наукова думка, 1997. – 221 с.
8. Айзберг, Р. Е. Синрифтовая геодинамика Припятского прогиба / Р. Е. Айзберг, Т. А. Старчик. – Минск, 2013. – 145 с.
9. Строение кряжа Карпинского / Ю. А. Волож [и др.] // *Геотектоника*. – 1999. – № 1. – С. 28–43.
10. Старчик, Т. А. Реконструкция синрифтовых напряжений Припятского прогиба / Т. А. Старчик, Р. Е. Айзберг // *Литасфера*. – 1995. – № 3. – С. 98–104.
11. Тектонічна карта України / гол. ред. С. С. Круглов, Д. С. Гурський. – Київ, 2007.
12. Арсірій, Ю. А. Дніпровсько-Донецька западина. Тектонічна карта України. Пояснювальна записка. Ч. I / Ю. А. Арсірій, О. Ю. Лукін, А. В. Холодних. – Київ, 2007. – С. 52–58.

13. Радзівілл, А. Я. Складчастий Донбас. Тектонічна карта України. Пояснювальна записка. Ч. I / А. Я. Радзівілл. – Київ, 2007. – С. 60–65.
14. Международная тектоническая карта Европы и смежных областей масштаба 1 : 2,5 млн / гл. ред. А. А. Богданов, В. Е. Хаин. – М., 1981. – 2-е изд.
15. Глубинное строение и эволюция Припятско-Днепровско-Донецкой впадины и вала Карпинского / В. И. Старостенко [и др.] // Строение и динамика литосферы Восточно-Европейской Европы. – М., 2006. – Вып. 2. – С. 337–342.
16. Тевелев, А. В. Рациональная терминология структур сегментации рифтовых областей / А. В. Тевелев // Геологическая история, возможные механизмы и проблемы формирования впадин с субокеанической и аномально тонкой корой в провинциях с континентальной литосферой: материалы 45 (XLV) тектонического совещания. – М., 2013. – С. 222–227.

References

1. Aizberg R. Ye., Garetski R. G., Sinichka A. M. Sarmatsk–Turan lineament of the Earth's crust. *Problemy teoreticheskoi i regional'noi tektoniki* [Problems of theoretical and regional tectonics], Moscow, Nauka, 1971, pp. 41–51. (in Russian)
2. Ebinger C. J. Tectonic development of the western branch of the East African rift system. *Geological Society of America Bulletin*, 1989, vol. 101, no. 7, pp. 885–903. doi:10.1130/0016-7606(1989)101<0885:tdotwb>2.3.co;2.
3. Balla Z., Kuzmin M. I., Levi K. G. Kinetics the Baikal disclosure. *Geotektonika* [Geotectonics], 1990, no. 2, pp. 80–91. (in Russian)
4. Chekunov A. V. Expansion and rotation of the Earth's crust blocks when forming the Dnieper–Donetsk aulacogen. *Geologicheskii zhurnal* [Geological Journal], 1976, no. 1, pp. 123–127. (in Russian)
5. Chekunov A. V., Kalyuzhnaya L. T., Ryabchun L. I. Depth structure and petrogas of Dnieper–Donetsk paleorift. *Riftogenez i neftegazonosnost'* [Rifting and petrogas]. Moscow, Nauka, 1993, pp. 16–24. (in Russian)
6. Gavrish V. K. *Depth structures and the methods of their investigation*. Kiev, Naukova dumka, 1969. 262 p. (in Russian)
7. Lukin A. Ye. *Litogeodynamic factors of gas and oil in avlacogenic pools*. Kiev, Naukova dumka, 1997. 221 p. (in Russian)
8. Aizberg R. Ye., Starchik T. A. *Syn-rift geodynamics of the Pripyat trough*. Minsk, 2013. 145 p. (in Russian)
9. Volozh Yu. A., Morozov A. F., Yurov Yu. A. Structure of the Carpinsky mountain ridge. *Geotektonika* [Geotectonics], 1999, no. 1, pp. 28–43. (in Russian)
10. Starchik T. A., Aizberg R. Ye. Reconstruction of syn-rift stresses of the Pripyat trough. *Litasfera* [Lithosphere], 1995, no. 3, pp. 98–104. (in Russian)
11. Kruglov S. S., Gurski D. S. (eds.) *Tectonic map of the Ukraine*. Kiev, Ukrainian State Geological Institute, 2007. (in Ukrainian)
12. Arsirii Yu. A., Lukin O. Yu., Kholodnyh A. V. Dnieper–Donetsk trough. *Tectonic map of the Ukraine. Part I*. Kiev, 2007, pp. 52–58. (in Ukrainian)
13. Radzivill A. Ya. Folded Donbas. *Tectonic map of the Ukraine. Part I*. Kiev, 2007, pp. 60–65. (in Ukrainian)
14. Bogdanov A. A., Khain V. Ye. (eds.) *International tectonic map of Europe and related regions in the 1 : 2,5 mln scale*. 2nd ed. Moscow, 1981. (in Russian)
15. Starostenko V. I., Stifenson R. A., Egorova T. P., Stovba S. N. Depth structure and evolution of the Pripyat–Dnieper depression and the Carpinsky mountain ridge. *Stroenie i dinamika litosfery Vostochno-Evropeiskoi Evropy* [Structure and Dynamics of the Lithosphere of Eastern Europe]. Moscow, GEOKART, GEOS, 2006, vol. 2, pp. 337–342. (in Russian)
16. Tevelev A. V. Rational terminology of the structures of segmentation of rift regions. *Geologicheskaya istoriya, vozmozhnye mekhanizmy i problemy formirovaniia vpadin s subokeanicheskoi i anomal'no tonkoi koroj v provintsiiakh s kontinental'noi litosferoi: materialy 45 (XLV) tektonicheskogo soveshchaniia* [Geological History, Possible Mechanisms and Problems of Formation of the Troughs with Sub-Oceanic and Anomalously Thin Crust in the Provinces with Continental Lithosphere: Materials of the 45th (XLVth) Tectonic Meeting]. Moscow, GEOS, 2013, pp. 222–227. (in Russian)

Информация об авторах

Айзберг Ромма Ефимович – член-корреспондент, д-р геол.-минералог. наук, гл. науч. сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chistaya@nature.basnet.by.

Information about the author

Aizberg Romma Efimovich – Corresponding Member, D. Sc. (Geology), Chief researcher, Institute for Nature Management of National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chistaya@nature.basnet.by.

Для цитирования

Айзберг, Р. Е. О сегментации Припятско-Днепровско-Донецкого авлакогена / А. Е. Айзберг // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 111–116.

For citation

Aizberg R. Ye. Segmentation of the Pripyat–Dnieper–Donetsk aulacogen. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 111–116. (in Russian)

ISSN 0002–354X (print)

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

УДК 621.793,621.794.6(088.8)

Поступило в редакцию 21.10.2015
Received 21.10.2015Академик П. А. Витязь¹, А. А. Шматов², О. Г. Девойно²¹Национальная академия наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь²Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

**УПРОЧНЕНИЕ СТАЛЕЙ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ
КАРБИДООБРАЗУЮЩИМИ МЕТАЛЛАМИ**

Исследованы структура и свойства сталей, подвергнутых химико-термической обработке в многокомпонентных карбидообразующих средах. В результате в насыщаемой стали формируются 2 типа композиционных структур. Установлены закономерности формирования поликарбидных диффузионных покрытий. На основе термодинамики и кинетики смоделированы процессы комплексного диффузионного насыщения стали переходными металлами.

Ключевые слова: сталь, химико-термическая обработка, поликарбидные покрытия, композиционные структуры.

Academician P. A. Vitiaz¹, A. A. Shmatov², O. G. Devoino²¹National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus²Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

**STRENGTHENING FOR STEELS AT DIFFUSION SATURATION
BY CARBIDE-FORMING METALS**

The structure and properties of steels subjected to thermochemical heat treatment in multi-carbide forming media are studied. As a result, two types of composite structures are formed. Regularities in the formation of diffusion multi-carbide coatings are established. New models of complex diffusion saturation of steel by transition metals is proposed on the basis of thermodynamics and kinetics.

Keywords: steel, thermochemical heat treatment, multi-carbide coatings, composite structures.

Введение. Уровень развития современной техники характеризуется высокой интенсивностью эксплуатации стальных инструментов и деталей машин. Это требует существенного улучшения их эксплуатационных свойств, что можно достичь формированием в сталях композиционной структуры путем упрочняющей обработки. Большой научный и практический интерес в этом плане представляет процесс химико-термической обработки (ХТО) для получения многокомпонентных карбидных покрытий [1–6]. Это обусловлено тем, что карбиды, в отличие от других тугоплавких соединений, обладают целым комплексом высоких физико-химических и механических свойств, а согласно закономерностям Н. С. Курнакова, при наличии взаимной растворимости между карбидами достигается экстремум этих свойств [1; 7].

Большинство авторов [7–9] рассматривают упрочнение как повышение эксплуатационных свойств сталей и сплавов, и, прежде всего, их конструкционной прочности (КП). Основными критериями КП являются надежность, долговечность, прочность и жесткость [8; 9]. Для инструментов и деталей машин очень важно иметь максимальную КП. Однако существующий антагонизм критериев прочности и надежности значительно снижает КП. Усиления, или «синергизма» этих взаимно противоположных характеристик можно достичь путем формирования в сталях и сплавах композиционной структуры (КС). Помимо традиционного подхода, когда КС создают в композиционных материалах (КМ), из которых потом изготавливают изделия, существуют и нетрадиционные подходы, когда КС формируют в результате упрочняющей обработки самих изделий; и в этом случае инструменты и детали машин в паре с защитными покрытиями, а также имеющие дискретную или градиентную структуры, рассматриваются как своеобразные КМ [10–15].

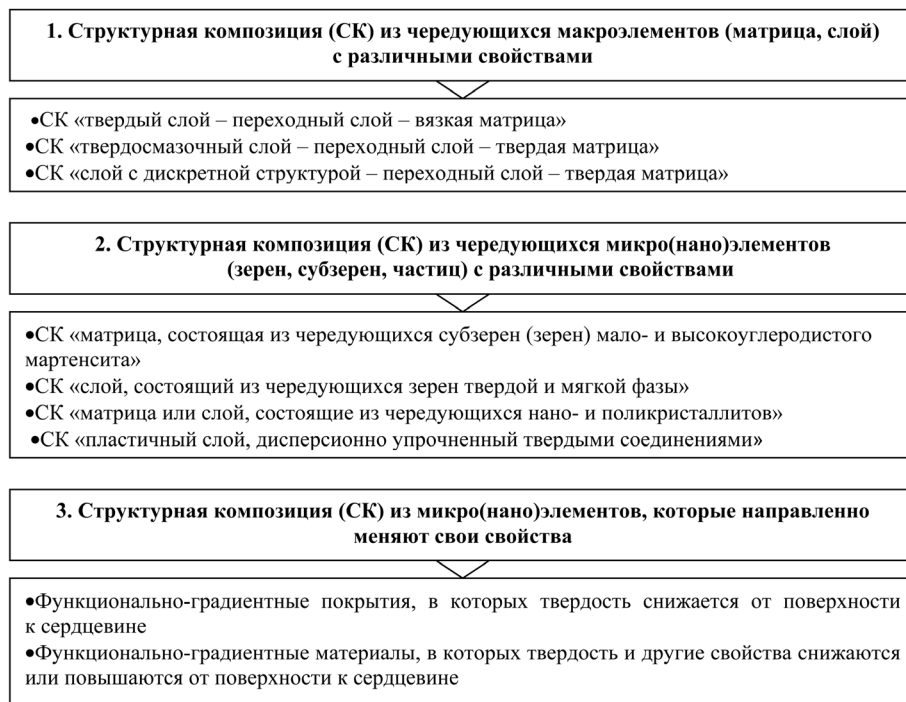


Рис. 1. Практически реализуемые варианты структурных композиций, сформированных путем упрочняющей обработки сплавов

Fig. 1. Practically implemented variants of the structural compositions made by strengthening alloys

На основании анализа установлено, что с помощью упрочняющей обработки сталей и сплавов можно создать различные структурные композиции (СК), в которых достигается синергизм ее основных критериев прочности и надежности (рис. 1). СК, полученная путем обработки, может быть многоуровневая и построена из макроэлементов (слой, матрица), микро-, мезо- и наноэлементов (зерно, субзерно, частица); при рациональном составлении этих элементов в композицию комплексно сочетаются их противоположные свойства.

Основная часть. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований широкой гаммы (более 100 типов) многокомпонентных карбидных покрытий многофункционального назначения, полученных на сталях У8, 7Х3, Х12 при температуре 1100 °С в течение 6 ч методом ХТО в карбидообразующих средах систем оксидов на основе Cr, Ti, V, Mn, Mo, Nb. Насыщающие среды получали методом алюминотермии путем восстановления оксидов металлов алюминием в порошковых смесях следующего состава, мас. %: 98 % (50 % Al_2O_3 + 35 % Me_xO_y + 15 % Al) + 2 % NH_4Cl , где оксиды $Me_xO_y = Cr_2O_3, TiO_2, V_2O_5, MoO_3, Nb_2O_5$ являлись поставщиком карбидообразующих металлов.

В работе проведен системный анализ структуры и фазового состава двух- и трехкомпонентных диффузионных карбидных слоев и изучены закономерности их формирования в зависимости от сочетания и количества оксидов карбидообразующих (к. о.) металлов в насыщающей среде, содержания углерода в стали, температурно-временных условий обработки. Результаты обобщены в симплекс-системах оксидов Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn (рис. 2) и Cr–Mn–V для карбидных слоев на стали У8 [2].

Для каждого типа покрытий установлено свое минимальное содержание углерода (0,1–0,25 %) в стали, при котором образуются карбидные слои; причем потребуется больше углерода в стали для получения на поверхности многокомпонентных карбидов и меньше для формирования покрытий из карбидов на основе Mn. Отмечено, что карбидный слой формируется вместе с зоной твердого раствора, науглероженной и обезуглероженной зонами, что в целом создает КС. Чем выше сродство к. о. элемента к углероду, тем тоньше слой твердого раствора. В равных условиях насыщения зона твердого раствора Mn в железе больше зон твердых растворов V, Ti, Cr. Толщина поликарбидных слоев зависит от сочетания металлов-диффузантов и увеличивается с ростом углерода в стали.

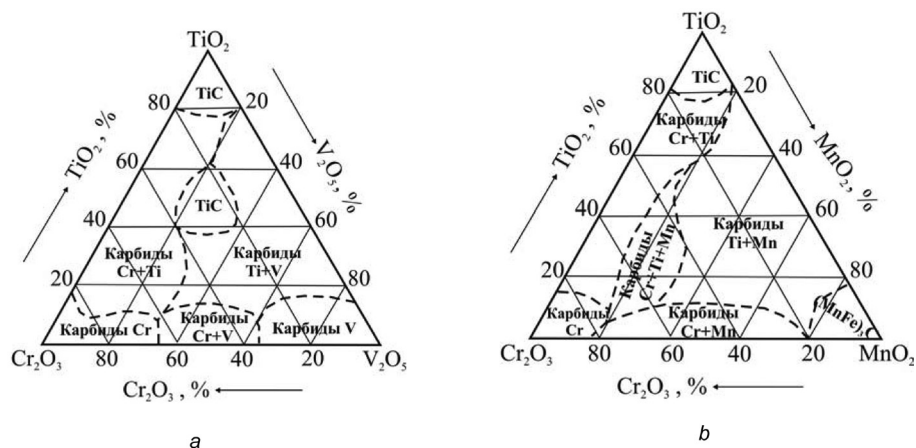


Рис. 2. Зависимость фазового состава карбидных слоев на стали У8 от насыщающего состава в системах оксидов Cr–Ti–V (a), Cr–Ti–Mn (b) [2]

Fig. 2. The dependence of the phase composition of steel Y8 carbide layers on the saturating compound in the systems of the oxides of Cr–Ti–V (a), Cr–Ti–Mn (b) [2]

В работе изучены закономерности структурообразования многокомпонентных карбидных слоев: в их формировании участвуют все насыщающие к. о. металлы, которые либо образуют самостоятельные фазы, либо легируют другие карбиды. Доминирующей фазой является карбид TiC, который зарождается уже при 5 %-ном содержании TiO₂ в смеси, однако поликарбидные слои с участием Mn образуются при наименьшем количестве 0,1 % C в подложке. V, Cr, Mo, Nb образуют собственные карбиды, когда насыщающий состав содержит более 60 % их оксидов, при меньшем содержании оксидов металлов их карбиды легируют другие карбиды. Mn формирует отдельную зону сложных карбидов (Mn,Fe)₃C.

Сделана оценка степени легирования TiC по изменению периода решетки: кристаллическая решетка TiC сжимается при двух- и трехкомпонентном насыщении стали Ti, вместе с V, Cr и не меняется при добавлении Mn в эти составы, а с увеличением содержания углерода в стали карбид TiC формируется с меньшим дефицитом углерода. В карбиде TiC мало растворяется элементов, например, при диффузионном насыщении стали титаном и ванадием – 10–12 % V, при диффузионном насыщении титаном и хромом – 4–6 % Cr или отсутствует растворимость Mn – при диффузионном насыщении титаном и марганцем. Отмечено, что формирование поликарбидных покрытий идет преимущественно при односторонней диффузии C из основы к реакционной поверхности через карбидную фазу; причем диффузионная подвижность C увеличивается в ряду: TiC → Cr₇C₃ → VC → V₂C → Mn₃C. Карбидный состав метастабильных многокомпонентных покрытий меняется со временем в изотермических условиях насыщения и не соответствует данным диаграмм равновесного состояния.

Выявлены два основных механизма структурообразования покрытий (рис. 3): с гетерогенной структурой из взаимно растворимых карбидов (4–6) и с КС на базе нерастворимых друг в друге карбидов (1–3). Зависимость толщины всех слоев от времени процесса близка к параболической, а от температуры – к экспоненциальной.

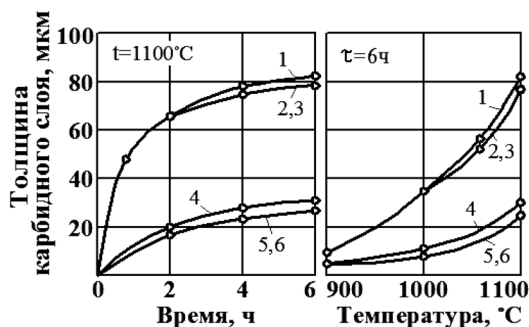


Рис. 3. Влияние условий насыщения на толщину Ti–Mn (1–3) и Cr–Ti–V (4–6) карбидных слоев. Насыщаемые стали: 1, 4 – сталь У8; 2, 5 – сталь 7Х3; 3, 6 – сталь Х12

Fig. 3. The influence of the saturation conditions on the thickness of Ti–Mn (1–3) and Cr–Ti–V (4–6) of carbide layers. Saturated steels: 1, 4 – steel Y8; 2, 5 – steel 7X3; 3, 6 – steel X12

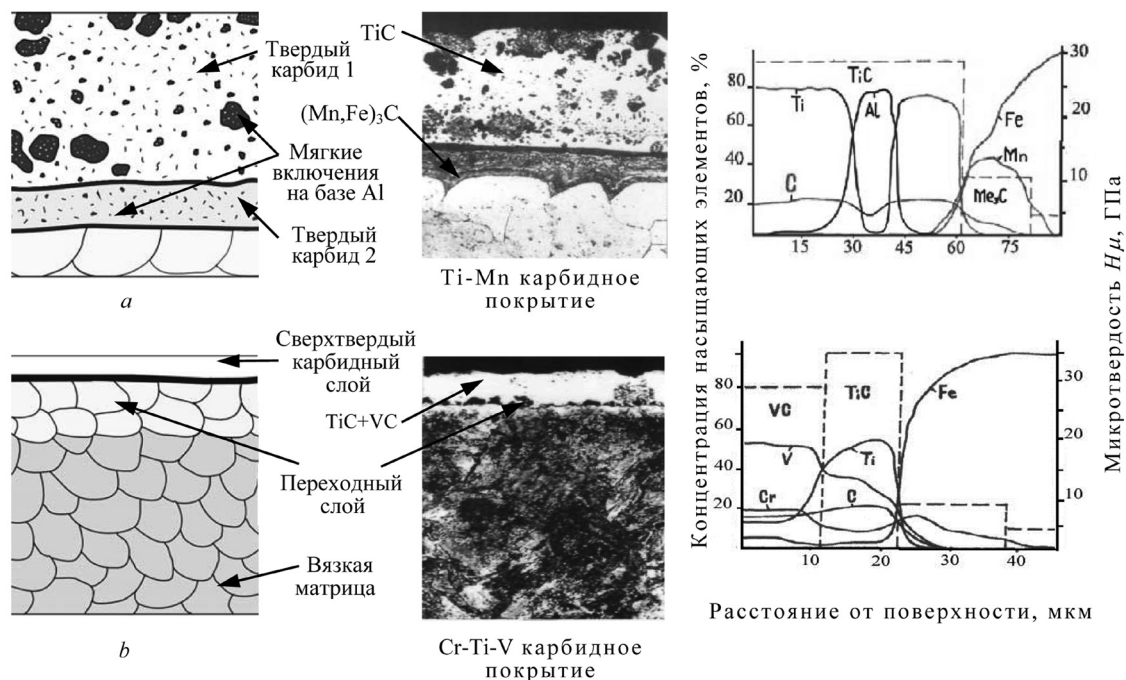


Рис. 4. Схематическое изображение композиционных структур (КС) на примерах поликарбидных покрытий, создаваемых при ХТО стали

Fig. 4. Schematic representation of the composite structures (CS) by the examples of multi-carbide coatings created on chemical-technical processing steel

Впервые установлен эффект аномального роста (в 2,7–3,2 раза) Ti–Mn и Cr–Ti–Mn карбидных слоев с КС при ХТО сталей в алюминотермических смесях на основе 25 % TiO₂ + 75 % MnO₂ и 12,5 % Cr₂O₃ + 12,5 % TiO₂ + 75 % MnO₂, обусловленный ускорением диффузии элементов и синтеза карбидов в жидкометаллической фазе на базе алюминия [2; 4].

В результате структурного анализа установлено, что при ХТО инструментальных сталей в карбидообразующих средах формируются 2 типа композиционных структур, построенных из макро- и микроэлементов с различными свойствами: КС покрытий, состоящих из слоев взаимно нерастворимых карбидов с Al-содержащими включениями (рис. 4, а), и КС сплава типа «высоко-твёрдый карбидный слой–переходный слой–вязкая матрица» (рис. 4, б).

На основе карбидного анализа и термодинамики образования покрытий смоделированы процессы двух- и трехкомпонентного диффузионного насыщения стали переходными металлами в различных системах элементов [2–6], подобно представленному на рис. 5.

Исследования свойств поликарбидных покрытий показали, что двух- и трехкомпонентные слои превосходят по микротвердости и стойкости при абразивном изнашивании однокомпонентные; максимальной микротвердостью и стойкостью при абразивном изнашивании обладают покрытия на основе карбида титана, а при сухом трении скольжения – на базе карбидов ванадия. Проведена компьютерная оптимизация процессов ХТО сталей У8, 7Х3, Х12 в шести системах легирующих элементов: Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn, Cr–Ti–Mo, Cr–V–Mo, Cr–V–Mn, Cr–V–Nb, в результате чего абразивная износостойкость поликарбидных слоев, полученных в средах на основе 20 % Cr₂O₃ + 60 % TiO₂ + 20 % V₂O₅, 25 % TiO₂ + 75 % MnO₂ и 12,5 % Cr₂O₃ + 12,5 % TiO₂ + 75 % MnO₂, повысилась в 30–70 раз, по сравнению с исходным состоянием; а микротвердость покрытий возросла до 28–40 ГПа [2–6].

Экспериментально доказано, что полученные поликарбидные слои создают большой упрочняющий эффект благодаря преобладанию в составе покрытий сверхтвёрдых карбидов ванадия и титана; высокой текстурованности карбидов ванадия; образованию сложнoleгированных карбидов с искаженной кристаллической решеткой; формированию гетерофазных структур с развитой поверхностью и полями напряжений. В этом случае реализуются различные механизмы

	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $\text{FeO} + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 9\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2$ $\text{Me} + n\text{HCl} \rightarrow \text{MeCl}_n + \frac{n}{2}\text{H}_2,$ <p>где Me: Cr, Ti, V</p>	<p>300 °C</p> <p>↓</p> <p>500 °</p>
	$3\text{TiCl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{FeCl}_3 + 7\text{Fe}$ $23\text{CrCl}_2 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 23\text{FeCl}_2$ $7\text{CrCl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{FeCl}_2 + 2\text{Fe}$ $3\text{CrCl}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + \text{Cr}$ $23\text{Cr} + 6\text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ $7\text{Cr} + 3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$	<p>500 °C</p> <p>↓</p> <p>730 °C</p> <p>↓</p> <p>900 °C</p>
	$3\text{TiCl}_2 \rightarrow 2\text{TiCl}_3 + \text{Ti}$ $4\text{VCl} \rightarrow 2\text{VCl}_2 + 2\text{V}$ $\text{TiCl}_2 + \text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{HCl}$ $\text{VCl}_2 + \text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{VC} + 2\text{HCl}$ $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ $\text{V} + \text{C} \rightarrow \text{VC}$ $\text{V} + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{VC} + 3/7\text{Cr}$ $\text{V} + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{VC} + 23/6\text{Cr}$ $\text{Ti} + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{TiC} + 7/3\text{Cr}$ $\text{Ti} + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{TiC} + 23/6\text{Cr}$ $\text{Ti} + \text{VC} \rightarrow \text{TiC} + \text{V}$	<p>730 °C</p> <p>↓</p> <p>1100 °C</p> <p>↓</p> <p>900 °C</p> <p>↓</p> <p>1100 °C</p>

Рис. 5. Схема процесса формирования диффузионного Cr–Ti–V карбидного покрытия на стали У8 [3]

Fig. 5. Scheme of the process of formation of the diffusional Cr–Ti–V carbide coating on steel Y8 [3]

упрочнения согласно дислокационной теории прочности: за счет трения кристаллической решетки силами Пайерлса–Набарро, а также твердорастворного, зернограничного и дислокационного упрочнения [7–9].

Заключение. В сообщении установлены два типа композиционных структур, которые формируются при многокомпонентном диффузионном насыщении сталей карбидообразующими металлами; выявлены основные механизмы структурообразования поликарбидных слоев при ХТО сталей; получен эффект аномального роста (в 2,7–3,2 раза) Ti–Mn и Cr–Ti–Mn карбидных слоев; смоделированы процессы двух- и трехкомпонентного диффузионного насыщения стали переходными металлами; определен характер упрочняющего эффекта диффузионных поликарбидных покрытий.

Список использованных источников

1. Фетисов, Г. П. *Материаловедение и технология металлов* / Г. П. Фетисов, Ф. А. Гарифуллин. – М.: ОНИКС, 2007. – 624 с.
2. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л. Г. Ворошнин [и др.]. – Минск: БНТУ, 2007. – 470 с.
3. Шматов, А. А. Формирование диффузионного Cr–Ti–V карбидного покрытия на стали / А. А. Шматов // *Вестн. Брест. гос. тех. ун-та. Сер. Машиностроение*. – 2010. – № 4. – С. 7–13.
4. Шматов, А. А. Формирование диффузионного Ti–Mn карбидного слоя на стали / А. А. Шматов // *Вестн. Гомел. гос. тех. ун-та им. П. О. Сухого. Сер. Обработка конструкционных материалов*. – 2010. – № 4. – С. 69–80.
5. Шматов, А. А. Моделирование процесса формирования диффузионного Ti–V карбидного покрытия на стали У8 / А. А. Шматов // *Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки*. – 2011. – № 3. – С. 95–102.
6. Шматов, А. А. Моделирование процесса формирования карбидного слоя при диффузионном хромованадировании стали У8 / А. А. Шматов // *Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки*. – 2011. – № 11. – С. 113–122.
7. Лахтин, Ю. М. *Материаловедение*. 3-е изд., перераб. и доп. / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
8. Приходько, В. М. *Металлофизические основы упрочняющих технологий* / В. М. Приходько, Л. Г. Петрова, О. В. Чудина. – М.: Машиностроение, 2003. – 384 с.
9. *Материаловедение* / Б. Н. Арзамасов [и др.]; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. – 648 с.

10. Верещака, А. С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями / А. С. Верещака, И. П. Третьяков. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
11. Щерба, В. Я. Новые композиционные материалы / В. Я. Щерба, А. Л. Лисовский. – Новополоцк, 2009. – 220 с.
12. Антонок, В. С. Выбор параметров покрытий с дискретной структурой при упрочнении поверхности режущего инструмента / В. С. Антонок, Б. А. Ляшенко, Е. Б. Сорока // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 3. – С. 28–39.
13. Лыгденев, Б. Д. Фазовые превращения в сталях с градиентными структурами, полученными химико-термической и химико-термоциклической обработкой: дис. ... канд. техн. наук / Б. Д. Лыгденев. – Новокузнецк, 2004. – 226 с.
14. Шматов, А. А. Формирование композиционной структуры при термогидрохимической обработке стали / А. А. Шматов, Г. К. Жавнерко, Ю. О. Лисовская // Материаловедение. – 2013. – № 1. – С. 43–50.
15. Витязь, П. А. Упрочнение быстрорежущих и штамповых сталей методом термоциклической обработки / П. А. Витязь, А. А. Шматов, О. Г. Девойно // Докл. НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 4. – С. 101–105.

References

1. Fetisov G. P., Garifullin F. A. *Materials science and the technology of metals*. Moscow, ONIKS Publ., 2007. 624 p. (in Russian)
2. Voroshnin L. G., Shmatov A. A., Khina B. B., Bashlak S. D. *Multicomponent diffusional carbide coatings on iron-carbon alloys*. Minsk, BNTU, 2007. 470 p. (in Russian)
3. Shmatov A. A. Formation of the diffusional Cr–Ti–V carbide coating on steel. *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie* [Proceedings of the Brest State Technical University. Engineering Series], 2010, no. 4, pp. 7–13. (in Russian)
4. Shmatov A. A. Formation of the diffusional Cr–Ti–V layer on steel. *Vestn. Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo* [Bulletin of Gomel State Technical University named after P. O. Sukhoi], 2010, no. 4, pp. 69–80. (in Russian)
5. Shmatov A. A. Modeling of the process of formation of the diffusional Ti–V carbide coating on steel U8. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Promyshlennost'. Prikladnye nauki* [Herald of Polotsk State University. Series B. Industry. Applied sciences], 2011, no. 3, pp. 95–102. (in Russian)
6. Shmatov A. A. Modeling of the process of formation of the carbide layer during diffusional chrome-vanadium processing of steel Y8. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Promyshlennost'. Prikladnye nauki* [Herald of Polotsk State University. Series B. Industry. Applied sciences], 2011, no. 11, pp. 113–122. (in Russian)
7. Lakhtin Yu. M., Leont'eva V. P. *Materials science*. 3d ed. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990. 528 p. (in Russian)
8. Prikhod'ko V. M., Petrova L. G., Chudina O. V. *Metal physical fundamentals of reinforcement technologies*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2003. 384 p. (in Russian)
9. Arzamasov B. N., Makarova V. I., Mukhin G. G., Ryzhov N. M., Silaeva V. I. *Materials science*. Moscow, Bauman Moscow State Technical University, 2005. 648 p. (in Russian)
10. Vereschaka A. S., Tretyakov I. P. *Cutting instruments with wear resistant coatings*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1986. 192 p. (in Russian)
11. Scherba V. Ya., Lisovskii A. L. *New composite materials*. Novopolotsk, Polotsk State University, 2009. 220 p. (in Russian)
12. Antonyuk V. S., Lyashenko B. A., Soroka Ye. B. Choice of the parameters of coatings of discrete structure when reinforcing the surface of a cutting instrument. *Uprochniayushchie tekhnologii i pokrytiya* [Strengthening technologies and coatings], 2005, no. 3, pp. 28–39. (in Russian)
13. Lygdenov B. D. *Phase conversions in gradient-structure steels produced by the chemical-thermal and chemical-thermocyclic processing*. Novokuznetsk, 2004. 226 p. (in Russian)
14. Shmatov A. A., Zhavnerko G. K., Lisovskaya Yu. O. Formation of the composite structure during the thermohydrochemical processing of steel. *Materialovedenie* [Materials science], 2013, no. 1, pp. 43–50. (in Russian)
15. Vityaz P. A., Shmatov A. A., Devoino O. G. Strengthening of high speed and stamp steels by the thermocycling heat treatment method. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2014, vol. 58, no. 4, pp. 101–105. (in Russian)

Информация об авторах

Витязь Петр Александрович – академик, д-р техн. наук, профессор, Президиум НАН Беларуси (пр. Скоринь, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by.

Шматов Александр Анатольевич – канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shmatov@cosmostv.by.

Девойно Олег Георгиевич – д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотрудник, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: scvmed@bntu.by.

Для цитирования

Витязь, П. А. Упрочнение сталей при диффузионном насыщении карбидообразующими металлами / П. А. Витязь, А. А. Шматов, О. Г. Девойно // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 117–122.

Information about the author

Vitiaz Petr Aleksandrovich – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by.

Shmatov Aleksandr Anatol'evich – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Leading researcher, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shmatov@cosmostv.by.

Devoino Oleg Georgievich – D. Sc. (Engineering), Professor, Chief researcher, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: scvmed@bntu.by.

For citation

Vitiaz P. A., Shmatov A. A., Devoino O. G. Strengthening for steels at diffusion saturation by carbide-forming metals. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 117–122. (in Russian)

ISSN 0002–354X (print)

УДК 536.423.4

Поступило в редакцию 15.08.2016

Received 15.08.2016

С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко¹⁰*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***БРОУНОВСКАЯ ДИФФУЗИЯ НАНОЧАСТИЦ ВНУТРИ СФЕРИЧЕСКОЙ КАПЛИ ПЕРЕМЕННОГО РАДИУСА***(Представлено членом-корреспондентом Н. В. Павлюкевичем)*

Исследовано влияние броуновской диффузии на распределение наночастиц внутри испаряющейся и растущей микронной капли. Показано, что возможно возникновение пространственно неоднородных распределений наночастиц в капле.

Ключевые слова: свободномолекулярный режим, средний радиус-вектор, скорость испарения.

S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***BROWNIAN DIFFUSION OF NANOPARTICLES IN A SPHERICAL DROPLET OF VARIABLE RADIUS***(Communicated by corresponding member N. V. Pavlyukevich)*

The influence of Brownian diffusion on the distribution of nanoparticles in an evaporating or growing micron droplet is considered. It is shown that there are possibilities for emerging a spatially non-uniform state of the nanoparticles in the droplet.

Keywords: free molecular regime, the mean radius-vector, evaporation rate.

Введение. Из всего многообразия методов по получению чистых наночастиц производительностью выделяются те, которые формируют наночастицы из пересыщенных растворов. Они являются не только более простыми в реализации, но и менее энергоемкими по сравнению с методами, в которых используется переход газ–твёрдое тело. В частности, большой популярностью пользуется такой метод получения наночастиц, как распылительный пиролиз [1; 2], в котором летящая в потоке газа испаряющаяся микронная капля является своего рода химическим реактором по производству наночастиц.

Положения наночастиц в такой капле определяются не только местом появления, но также влиянием броуновской диффузии и скоростью движения границы капли при испарении (конденсации) пара [3]. В данной работе мы рассмотрим изменение распределения наночастиц внутри испаряющейся и растущей капли под влиянием обоих факторов. В целом ряде случаев взаимодействие этих факторов приводит к формированию особой морфологии ансамбля наночастиц.

Математическая модель. Введем функцию $f(r, t)$ распределения наночастиц в капле радиуса R_d , где r – радиус-вектор положения наночастицы. Условие нормировки функции распределения имеет вид

$$4\pi \int_0^{R_d(t)} r^2 f(r, t) dr = N,$$

где N – число наночастиц в капле.

В свободномолекулярном режиме испарения радиус капли изменяется по закону

$$R_d(t) = R_d(0) - vt,$$

в случае конденсации пара на капле радиус изменяется как

$$R_d(t) = R_d(0) + vt,$$

где $R_d(0)$ – начальный радиус капли; v – скорость испарения или роста капли.

Для того чтобы пренебречь гидродинамическим взаимодействием наночастиц между собой внутри капли, будем считать, что выполняется условие:

$$R_n \ll \left(\frac{4\pi(R_d(t))^3}{3N} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где R_n – радиус наночастицы. Сделаем численную оценку. Из выражения (1) для капли с начальным радиусом $R_d(0) = 2$ мкм, и потерявшей в процессе испарения 87,5 % от первоначального объема следует, что при $R_n = 5$ нм для числа наночастиц в капле должно выполняться условие $N \ll 10^7$.

В сферической системе координат, центр которой совпадает с центром капли, уравнение броуновской диффузии наночастиц внутри капли имеет вид [4]

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_B r^2 \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \right], \quad (2)$$

где D_B – коэффициент броуновской диффузии одиночной наночастицы. Используя закон Стокса для гидродинамического сопротивления сферы и соотношение Эйнштейна для вязкости коллоидного раствора, коэффициент броуновской диффузии с хорошей точностью выражается формулой

$$D_B = \frac{kT_d}{6\pi R_n \mu_0 (1 + 2,5\varepsilon)},$$

где k – постоянная Больцмана; μ_0 – динамическая вязкость жидкости; $\varepsilon = N(R_n / R_d(t))^3$ – объемная доля наночастиц в капле.

Граничные условия для функции распределения наночастиц $f(r, t)$ в капле переменного радиуса имеют следующий вид. Первое условие – условие симметрии в центре капли

$$\frac{\partial f(0, t)}{\partial r} = 0. \quad (3)$$

Из условия непроницаемости поверхности капли для наночастиц (знак + или – в зависимости от конденсации или испарения) имеем второе условие на поверхности капли

$$D_B \frac{\partial f(R_d, t)}{\partial r} + \nu f(R_d, t) = 0. \quad (4)$$

В отличие от предыдущих работ [3; 5] в этой работе мы применяем известную замену переменных, позволяющую преобразовать уравнение и численно рассмотреть практически полное испарение капли при неизменных границах в новых переменных. Сделаем замену независимой переменной $z(t) = r / R(t)$, $z \in [0, 1]$. Тогда имеем из сохранения физического смысла функции распределения

$$f(r, t) = \frac{\varphi(z, t)}{R_d(t)^3}. \quad (5)$$

Подставляя выражение (5) в уравнения (2)–(4) получаем уравнение для переменной φ :

$$\frac{\partial \varphi(z, t)}{\partial t} = \frac{1}{R_d(t)^2} \frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(D z^2 \frac{\partial \varphi(z, t)}{\partial z} \right) + \frac{3\varphi(z, t)}{R_d(t)} \nu. \quad (6)$$

Граничные условия к уравнению (6) получаются из старых граничных условий после простых преобразований:

условие симметрии теперь имеет вид

$$\frac{\partial \varphi(0, t)}{\partial z} = 0,$$

условие непроницаемости через границу капли

$$D_B \frac{\partial \varphi(1, t)}{\partial z} + \nu R_d(t) \varphi(1, t) = 0. \quad (7)$$

Как следует из соотношения (7) существует безразмерный параметр $O = \nu R_d(t) / D$. В случае медленного испарения капли, когда $O \ll 1$, граничное условие (7) может быть заменено условием $\frac{\partial \varphi(1, t)}{\partial z} = 0$. Важно отметить, что равновесное решение (6) при $\nu = 0$ имеет вид $\varphi_e(z) = \text{const}$.

Для равновесной капли характеристики равновесного ансамбля наночастиц вычисляются прямым интегрированием. В результате имеем:

средняя длина радиус-вектора равна

$$\langle z_e \rangle = \frac{\int_0^1 z^3 \varphi_e dz}{\int_0^1 z^2 \varphi_e dz} = \frac{3}{4},$$

или $\langle r \rangle_e = 0,75R_d$:

средний квадрат длины радиус-вектора положения наночастиц в капле равен

$$\langle z_e^2 \rangle = \frac{\int_0^1 z^4 \varphi_e dz}{\int_0^1 z^2 \varphi_e dz} = \frac{3}{5},$$

или $\langle r_e^2 \rangle = 0,6R_d^2$.

Дисперсия распределения радиус-векторов наночастиц равна $\langle z_e^2 \rangle - \langle z_e \rangle^2 = 0,037$. Обратим внимание, что она не зависит от времени, в отличие от классических результатов по броуновской диффузии в неограниченной среде. Представляется, что таким же свойством обладают выражения для дисперсии равновесной функции распределения наночастиц в любых пространственно ограниченных объектах [6].

Результаты численного счета. Уравнение (6) с граничными условиями (7) решалось методом линий с помощью явной разностной схемы для правой части уравнения (6) [7].

Ниже представлены результаты расчетов для капли $R_d(0) = 2$ мкм, $T_d = 283$ К, содержащей 100 наночастиц радиусом $R_n = 5$ нм. Характерное время броуновской диффузии для начального радиуса капли составляет $\tau_D = R_d(0)^2 / \pi^2 D$ и для наших условий равно 0,01 с.

На рис. 1 представлены расчеты эволюции начальной колоколообразной функции распределения наночастиц внутри капли для двух режимов испарения. Причем за время испарения радиус капли в обоих случаях уменьшился на 40 %, что соответствует примерно 70 % испарившегося объема капли. Из рис. 1, *a* видно, что в случае быстрого испарения капли [8], когда $O > 1$ основная доля наночастиц сосредотачивается вблизи ее поверхности. В случае медленного испарения

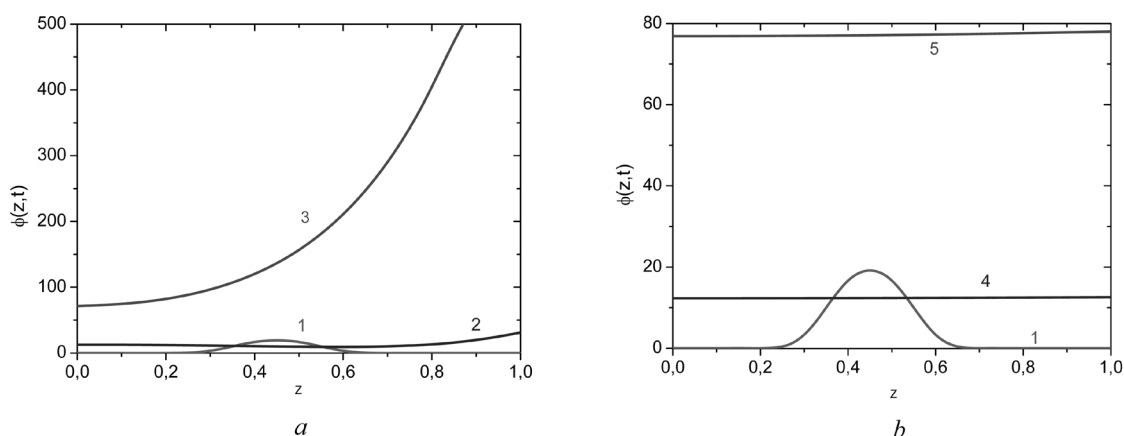


Рис. 1. Эволюция функции распределения наночастиц внутри быстро испаряющейся с $v = -10^{-4}$ м/с, $O \sim 4,8$ (*a*) и медленно испаряющейся с $v = -10^{-6}$ м/с, $O \sim 0,04$ (*b*) капли: 1 – начальная функция распределения; 2 – через $0,04\tau_D$ (испарилось 49 %); 3 – время $0,08\tau_D$ (испарилось 74,8 %); 4 – через $4\tau_D$ (испарилось 49 %); 5 – время $8,1\tau_D$ (испарилось 78 %)

Fig. 1. Evolution of the distribution function of nanoparticles inside a quickly evaporating droplet with $v = -10^{-4}$ m/s, $O \sim 4.8$ (*a*) and a slowly evaporating droplet $v = -10^{-6}$ m/s, $O \sim 0.04$ (*b*) curve: 1 – initial distribution function; 2 – in $0.04\tau_D$ (49 % evaporated); 3 – in $0.08\tau_D$ (74.8 % evaporated); 4 – in $4\tau_D$ (49 % evaporated); 5 – $8.1\tau_D$ (78 % evaporated)

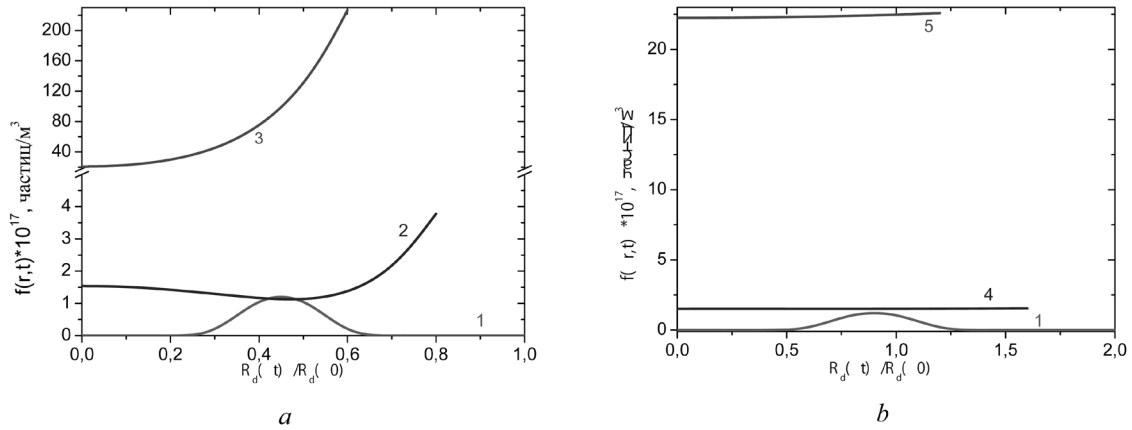


Рис. 2. Эволюция функции распределения наночастиц внутри испаряющейся капли
 Fig. 2. Evolution of an evaporating droplet

(рис. 1, *b*), когда $O < 1$, броуновская диффузия «успевает подстроиться» положение наночастиц под изменяющуюся границу капли. В результате функция распределения остается практически равновесной. При этом коэффициент броуновской диффузии в обоих случаях уменьшается всего на 0,006 % из-за увеличения эффективной вязкости.

Для тех же условий, что и на рис. 1 результаты численного моделирования, пересчитанные для функции $f(r, t)$, показаны на рис. 2.

Броуновская диффузия наночастиц в капле при конденсации пара. В этом разделе представлены результаты расчета эволюции начального колоколообразного распределения функции распределения наночастиц внутри растущей капли воды (рис. 3). При высоких скоростях роста капли, когда $v \sim 10^{-4}$ м/с, можно сказать, что наночастицы не «успевают» занять равновесное положение. В результате среднее значение радиус-вектора на момент $t = 0,08\tau_D < r_e > = 0,49R_d(t)$ (рис. 3, *a*). В случае медленно растущей капли (рис. 3, *b*) в начальный момент времени наблюдается тот же эффект (рис. 3, *b*, кривая 4), однако далее броуновская диффузия успевает «подстроиться» под изменяющийся объем капли и прийти к равновесному значению функции распределения (рис. 3, *b*, кривая 5).

На рис. 4 эти же результаты численного счета представлены для функции $f(r, t)$. Видно, что новые области капли практически свободны от наночастиц.

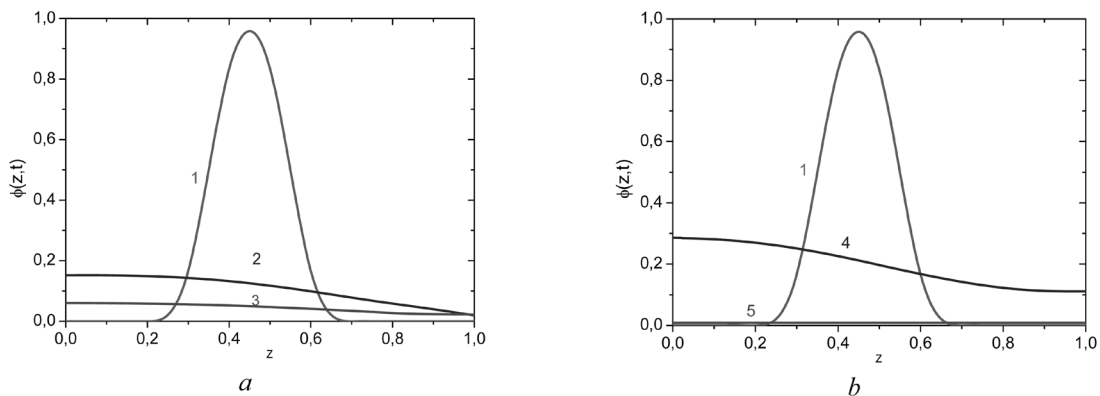


Рис. 3. Эволюция безразмерной функции распределения наночастиц внутри быстро растущей с $v = 10^{-4}$ м/с (*a*) и медленно растущей с $v = 10^{-6}$ м/с (*b*) капли. Объем капли увеличился в 3 раза: 1 – начальная функция распределения; 2 – через $0,06\tau_D$; 3 – $0,12\tau_D$; 4 – через $0,06\tau_D$; 5 – $12,4\tau_D$

Fig. 3. Evolution of the dimensionless distribution function inside a quickly growing droplet with $v = 10^{-4}$ m/s (*a*) and a slowly growing droplet with $v = 10^{-6}$ m/s (*b*). The droplet volume increased 3 times: curve 1 – initial distribution function; 2 – in $0,06\tau_D$; 3 – $0,12\tau_D$; 4 – in $0,06\tau_D$; 5 – in $12,4\tau_D$

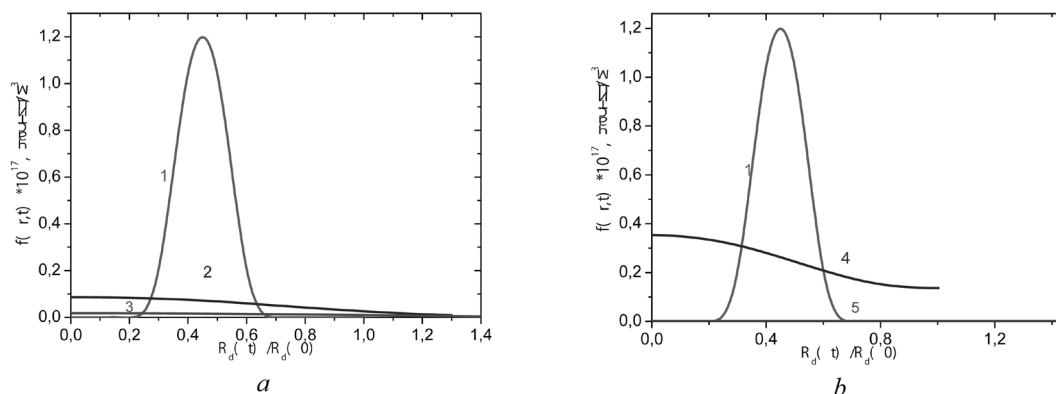


Рис. 4. Изменение функции распределения положения наночастиц внутри растущей капли
 Fig. 4. Change in the distribution function of the position of nanoparticles inside the growing droplet

Закключение. В работе рассмотрена броуновская диффузия наночастиц внутри как испаряющейся, так и впервые для растущей капли микронных размеров. При этом учтено, что коэффициент броуновской диффузии наночастицы зависит от эффективной вязкости раствора. Важно отметить, что для проведения расчетов нами использовалась известная замена переменных, позволившая рассчитать броуновскую диффузию для значительных изменений радиуса капли $(0,5-1,5)R_d(0)$. Результаты расчетов подтвердили ранее полученные закономерности [9]. Отметим, что для описания роста и испарения капель нами использовались аналитические результаты, полученные в кинетической теории в свободномолекулярном приближении. При исследовании мы использовали изотермическое приближение внутри капли. Из отношения характерных времен установления диффузионного равновесия наночастиц τ_D и установления температурного равновесия τ_T в испаряющейся капле имеем

$$\tau_D / \tau_T = R_d(t)^2 a / R_d(t)^2 D = a / D \gg 1.$$

Таким образом, для капли микронного размера поле температуры выравнивается практически мгновенно по сравнению с характерным временем броуновской диффузии, поэтому при проведении математического моделирования считаем, что внутри капли градиенты температуры достаточно малы и ими можно пренебречь при рассмотрении броуновского движения наночастиц. Более того, для простоты рассмотрения температуру капли будем принимать постоянной, так как она изменяется не более 20 K [4].

В частности, показано, что при испарении капли при значениях безразмерного параметра $O > 1$ возникает повышенная концентрация наночастиц вблизи границы капли. При достаточно большом числе наночастиц эта особенность распределения наночастиц ведет к образованию особой морфологии наночастиц при LPSP [5]. Среднее значение радиус-вектора наночастиц на момент времени $t = 0,08\tau_D$ достигает значения $0,98R_d(0,08\tau_D)$.

При конденсационном росте капли показано, что при значениях безразмерного параметра $O > 1$ также возникает пространственно неравновесное состояние наночастиц в капле. Практически все они сосредоточены в объеме первоначальной капли. Среднее значение радиус-вектора наночастиц $0,49R_d(0,12\tau_D)$.

При медленном испарении (росте) капли, если параметр $O < 1$, функция $f(r, t)$ является практически равновесной и постоянной по объему капли. При этом средняя длина радиус-вектора положения наночастицы равна $0,75R_d(t)$, а дисперсия распределения наночастиц не зависит от времени и равна 0,037.

При медленном испарении (конденсации) капли в диффузионном режиме или при промежуточных числах Кнудсена, на основании наших расчетов, можно ожидать равновесного распределения наночастиц внутри капли.

Благодарности. Авторы благодарны А. И. Шнипу и участникам его семинара за конструктивное обсуждение работы.

Acknowledgement. The authors are grateful to A. I. Shnip and the participants of his Seminar for constructive discussion of the work.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М., 2009. – 416 с.
2. Wang, W. N. Preparation of nanoparticles by spray routes / W. N. Wang, W. Lenggoro, K. Okuyama // *Encyclopedia nanoscience and nanotechnology*. – 2011. – P. 435–458.
3. Fisenko, S. P. Specific features of Brownian diffusion of nanoparticles in micro-nanodroplets / S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko // *Brownian Motion: Elements, Dynamics and Applications* / eds.: M. A. McKibben, M. Webster. – Nova science publishers, 2015. – Ch. 9.
4. Байков, В. И. Теплофизика / В. И. Байков, Н. В. Павлюкевич. – Минск, 2013. – Т. 1. – 400 с.
5. Fisenko, S. P. Brownian diffusion inside a micro-sized droplet and the morphology of ensembles of nanoparticles / S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko // *J. Eng. Phys. and Thermophys.* – 2013. – Vol. 86, N 2. – P. 349–355. doi.org/10.1007/s10891-013-0840-0.
6. Hindered Brownian diffusion in a square-shaped geometry / F. S. Gentile [et al.] // *J. of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 447. – P. 25–32. doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.055.
7. Вержбицкий, В. М. Основы численных методов / В. М. Вержбицкий. – М., 2002. – 840 с.
8. Fisenko, S. P. Low pressure evaporative cooling of micron-sized droplets of solutions and its novel applications / S. P. Fisenko, Yu. A. Khodyko // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. – 2009. – Vol. 52, N 15–16. – P. 3842–3849. doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.02.017.
9. Fisenko, S. P. Some engineering applications of the Brownian diffusion of nanoparticles // S. P. Fisenko, D. A. Takopulo, Yu. A. Khodyko // *Physics Chemistry and Applications of Nanostructures* / eds.: V. E. Borisenko [et al.]. – World Scientific Singapore, 2015. – P. 155–157.

References

1. Gusev A. I. *Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 416 p. (in Russian)
2. Wang W. N., Lenggoro W., Okuyama K. Preparation of nanoparticles by spray routes. *Encyclopedia nanoscience and nanotechnology*, 2011, pp. 435–458.
3. Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Specific features of Brownian diffusion of nanoparticles in micro-nanodroplets. McKibben M. A., Webster M. (eds.). *Brownian Motion: Elements, Dynamics and Applications*. Nova science Publ., 2015, ch. 9.
4. Baikov V. I., Pavlyukevich N. V. *Thermophysics. Vol. 1*. Minsk, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2013. 400 p. (in Russian)
5. Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Brownian diffusion inside a micro-sized droplet and the morphology of ensembles of nanoparticles. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 349–355. doi.org/10.1007/s10891-013-0840-0.
6. Gentile F. S., De Santo I., D'Avino G., Rossi L., Romeo G., Greco F., Netti P. A., Maffettone P. L. Hindered Brownian diffusion in a square-shaped geometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 447, pp. 25–32. doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.055.
7. Verzhbitskii V. M. *Fundamentals of numerical methods*. Moscow, Vysshiaia shkola Publ., 2002. 840 p. (in Russian)
8. Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Low pressure evaporative cooling of micron-sized droplets of solutions and its novel applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009, vol. 52, no. 15–16, pp. 3842–3849. doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.02.017.
9. Fisenko S. P., Takopulo D. A., Khodyko Yu. A. Some engineering applications of the Brownian diffusion of nanoparticles. Borisenko V. E., Gaponenko S. V., Gurin V. S., Cam C. H. (eds.) *Physics Chemistry and Applications of Nanostructures*. World Scientific Singapore, 2015, pp. 155–157.

Информация об авторах

Фисенко Сергей Павлович – д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fsp@hmti.ac.by.

Ходыко Юлия Андреевна – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Julia@hmti.ac.by.

Information about the author

Fisenko Sergei Pavlovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Leading researcher, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fsp@hmti.ac.by.

Khodyko Yulia Andreevna – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Julia@hmti.ac.by.

Для цитирования

Фисенко, С. П. Броуновская диффузия наночастиц внутри сферической капли переменного радиуса / С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 123–128.

For citation

Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Brownian diffusion of nanoparticles in a spherical droplet of variable radius. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 123–128. (in Russian)