

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

МИНСК, БЕЛОРУССКАЯ НАУКА, 2016, ТОМ 60, № 1

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Редакционная коллегия:

В. Г. Гусаков (главный редактор),

А. В. Кильчевский (заместитель главного редактора),

С. Я. Килин (заместитель главного редактора),

С. А. Чижик (заместитель главного редактора),

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

А. Е. Дайнеко, И. В. Залуцкий, О. А. Ивашкевич, Н. А. Изобов, Н. С. Казак,

А. А. Коваленя, Ф. Ф. Комаров, И. В. Котляров, В. А. Лабунов, А. П. Ласковнев,

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

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

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

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

ведущий редактор **Т. П. Петрович**

Адрес редакции:

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

тел. 284-19-19

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

E-mail: doklady_nanb@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

- Старовойтов А. П., Кечко Е. П.** Об экстремальном свойстве аппроксимаций Эрмита–Паде экспоненциальных функций 5
- Бусел Т. С., Супруненко И. Д.** Блочная структура образов регулярных унитарных элементов из подсистемных подгрупп типа S_2 в неприводимых представлениях групп типа S_n с локально малыми старшими весами 12
- Гольдман М. Л., Забрейко П. П.** Теоремы об интегрируемости произведений функций для интеграла Курцвейля–Хенстока 18
- Барабанов Е. А., Войделевич А. С.** Спектры верхних частот Сергеева нулей и знаков линейных дифференциальных уравнений 24

ФИЗИКА

- Бураков В. С., Кириш В. В., Тарасенко Н. В.** Применение лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для анализа цемента 32

Юревич С. В., Поболь И. Л., Петраковский В. С., Журавский А. Ю. Сверхпроводящие ниобиевые резонаторы для современных ускорителей частиц	37
Томильчик Л. М. Взаимная инвариантность, принцип максимального натяжения и комплексная группа Лоренца как симметрия гравитационного взаимодействия	41
<i>ХИМИЯ</i>	
Каланда Н. А., Ярмолич М. В., Игнатенко О. В., Желудкевич А. Л., Леончик С. В. Степень превращения и механизм кристаллизации металлооксидного соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$	49
Шахно О. В., Круль Л. П. Особенности деградации полиэлектролитных гидрогелей на основе функционализированных полиакриламидов при тепловом старении	54
Соломянский А. Е., Филатов С. А., Агабеков В. Е. Трибологические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт триакоктановой кислоты с углеродными нанотрубками	61
Цибульская И. А., Кулак Т. И., Буравская Т. Н., Голубева М. Б., Шабуня П. С., Фатыхова С. А., Курман П. В., Калининченко Е. Н. Фармакокинетические свойства и ферментативный гидролиз диацилглицерофосфатных производных флударабина	65
<i>БИОЛОГИЯ</i>	
Лукашевич В. С., Будевич А. И., Семак И. В., Кузнецова В. Н., Малюшкова Е. В., Пыж А. Э., Новаковская С. А., Рудниченко Ю. А., Попков Н. А., Ивашкевич О. А., Залуцкий И. В. Получение рекомбинантного лактоферрина человека из молока коз-производителей и его физиологические эффекты	72
<i>МЕДИЦИНА</i>	
Михаленко Е. П., Шелкович С. Е., Чеботарева Н. В., Щаюк А. Н., Майсеня Е. Н., Демидчик Ю. Е., Крупнова Э. В. Генетический полиморфизм ароматазы у пациенток с серозным раком яичников в Республике Беларусь	82
<i>НАУКИ О ЗЕМЛЕ</i>	
Кухарчик Т. И., Какарека С. В. Состав и свойства почв района горы Вечерней (Земля Эндерби, Восточная Антарктида)	87
<i>ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ</i>	
Макаревич Н. А. Фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных газов и конденсированных систем: универсальный ассоциативно-ионизационный множитель в классических уравнениях для растворов неэлектролитов и электролитов	94
Песецкий С. С., Богданович С. П., Адерица В. Н., Коваль В. Н. Низкотемпературная экструзии в технологии нанокompозитов полиэтилентерефталат/глина	102
Лях М. Ю., Рабинович О. С. Предельные параметры адсорбционно-химического преобразования тепловой энергии в условиях идеального теплообмена внутри адсорбера	109
<i>СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ</i>	
Дайнеко А. Е., Абрамчук Н. А., Береснев Д. В. Научные основы диверсификации экспорта товаров Республики Беларусь	116
<i>АГРАРНЫЕ НАУКИ</i>	
Пестис В. К., Голубец Л. В., Дешко А. С., Кысса И. С., Попов М. В. Получение ооцитов коров путем трансвагинальной пункции фолликулов	123

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2016. Т. 60, № 1

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

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

Сдано в набор 01.12.2016. Выпуск в свет 25.02.2016. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 172 экз. Заказ 32.

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

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

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

© «Издательский дом «Беларуская навука».
Доклады НАН Беларуси, 2016

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

MINSK, BELORUSSKAYA NAUKA, 2016, Vol. 60, N 1

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

Editorial Board:

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

Address of the Editorial Office:

220072, Minsk, 1 Akademicheskaya Str., room 119

telephone: 284-19-19

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

E-mail: doklady_nanb@mail.ru

CONTENTS

MATHEMATICS

- Starovoitov A. P., Kechko A. P.** Extremal property of the Hermite–Padé approximations of exponential functions 5
Busel T. S., Suprunenko I. D. The Jordan block structure of images of regular unipotent elements from subsystem subgroups of type C_2 in irreducible representations of groups of type C_n with locally small highest weights 12
Goldman M. L., Zabreiko P. P. Kurzweil–Henstock integrability of the product of integrable functions 18
Barabanov E. A., Vaidzelevich A. S. Spectra of the upper Sergeev frequencies of zeros and signs of linear differential equations 24

PHYSICS

- Burakov V. S., Kiris V. V., Tarasenko N. V.** Application of laser-induced breakdown spectroscopy for the cement analysis 32

Yurevich S. V., Pobal I. L., Petrakovsky V. S., Zhuravsky A. Yu. Superconducting niobium cavities for modern particle accelerators.	37
Tomilchik L. M. Reciprocal invariant, maximum tension principle, and the Lorentz complex group as the symmetry of gravitational interaction	41
<i>CHEMISTRY</i>	
Kalanda N. A., Yarmolich M. V., Ignatenko O. V., Zhaludkevich A. L., Leonchik S. V. Degree of phase transformations and crystallization mechanism of the metal oxide compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$	49
Shakhno A. V., Krul L. P. Degradation peculiarities of polyelectrolyte hydrogels based on functionalized polyacrylamide during thermal aging	54
Salamianski A. E., Filatov S. A., Agabekov V. E. Tribological properties of Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid with carbon nanotubes	61
Tsybulskaya I. A., Kulak T. I., Buravskaya T. N., Golubeva M. B., Shabunya P. S., Fatykhova S. A., Kurman P. V., Kalinichenko E. N. Pharmacokinetic properties and the enzymatic hydrolysis of diacylglycerophosphate fludarabine derivatives.	65
<i>BIOLOGY</i>	
Lukashevich V. S., Budzevich A. I., Semak I. V., Kuznetsova V. N., Malyushkova E. V., Pyzh A. E., Novakovskaya S. A., Rudnichenko J. A., Popkov N. A., Ivashkevich O. A., Zalutsky I. V. Production of recombinant human lactoferrin from the milk of goat-producers and its physiological effects.	72
<i>MEDICINE</i>	
Mikhalevich A. P., Shelkovich S. E., Chebotareva N. V., Schayuk A. N., Maisenia E. N., Demidchik Yu. E., Krupnova E. V. Gene polymorphism of aromatase in patients with serous ovarian cancer in the Republic of Belarus	82
<i>EARTH SCIENCES</i>	
Kukharchyk T. I., Kakareka S. V. Composition and properties of soils near Mount Vechernyaya (Enderby Land, East Antarctica)	87
<i>TECHNICAL SCIENCES</i>	
Makarevich N. A. Non-ideality factor in the classical equations for real gases and condensed systems: universal associative-ionized multiplier in the classical equations for solutions of nonelectrolytes and electrolytes	94
Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Aderikha V. N., Koval V. N. Low-temperature extrusion in technology of polyethylene terephthalate/clay nanocomposites	102
Liakh M. Yu., Rabinovich O. S. Limiting parameters of chemical-adsorption conversion of thermal energy under perfect heat transfer within an adsorber.	109
<i>SOCIAL SCIENCES AND HUMANITIES</i>	
Daineka A. E., Abramchuk N. A., Berasneu D. V. Scientific fundamentals of diversification of the export of goods of the Republic of Belarus	116
<i>AGRARIAN SCIENCES</i>	
Pestis V. K., Golubets L. V., Deshko A. S., Kyssa I. S., Popov M. V. Cow oocyte pick-up by the transvaginal puncture of follicles.	123

МАТЕМАТИКА

УДК 517.538.52+517.538.53+517.518.84

А. П. СТАРОВОЙТОВ, Е. П. КЕЧКО

ОБ ЭКСТРЕМАЛЬНОМ СВОЙСТВЕ АППРОКСИМАЦИЙ ЭРМИТА–ПАДЕ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь
apsvoitov@gmail.com; ekechko@gmail.com

В работе изучаются экстремальные свойства аппроксимаций Эрмита–Паде I типа для системы экспонент $\{e^{\lambda_p z}\}_{p=0}^k$ с произвольными различными действительными и комплексными показателями $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k$. Доказанные теоремы дополняют известные результаты П. Борвейна, Ф. Вилонского, К. Драйвера.

Ключевые слова: система экспонент, многочлены Эрмита, аппроксимации Эрмита–Паде, асимптотика остаточного члена.

A. P. STAROVOITOV, A. P. KECHKO

EXTREMAL PROPERTY OF THE HERMITE–PADÉ APPROXIMATIONS OF EXPONENTIAL FUNCTIONS

Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
apsvoitov@gmail.com; ekechko@gmail.com

In this article we study the extremal properties of the Hermite–Padé approximations of type I for the exponential system $\{e^{\lambda_p z}\}_{p=0}^k$ with different arbitrary real and complexes $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k$. The theorems proved complement the known results of P. Borwein, F. Wielonsky, K. Driver.

Keywords: exponential system, Hermite polynomials, Hermite–Padé approximation, asymptotic of the remainder term.

Введение. Для заданного натурального числа k рассмотрим произвольный фиксированный набор $\{\lambda_p\}_{p=0}^k$ различных комплексных и произвольный набор $\{n_p\}_{p=0}^k$ целых неотрицательных чисел.

Аппроксимациями Эрмита–Паде I типа (Latin type) системы экспонент $\{e^{\lambda_p z}\}_{p=0}^k$ называют многочлены $A_{n_p}^p(z)$, $\deg A_{n_p}^p \leq n_p - 1$, $p = 0, 1, \dots, k$, среди которых хотя бы один тождественно не равен нулю, удовлетворяющие условию

$$R_{n_0, n_1, \dots, n_k}(z) = \sum_{p=0}^k A_{n_p}^p(z) e^{\lambda_p z} = O(z^{n_0+n_1+\dots+n_k-1}), \quad z \rightarrow 0. \quad (1)$$

Если $n_0 = n_1 = \dots = n_k = n$, то элементы множества $\{A_n^p(z)\}_{p=0}^k$ называются *диагональными аппроксимациями Эрмита–Паде I типа* системы экспонент $\{e^{\lambda_p z}\}_{p=0}^k$ (по поводу терминологии см. [1]).

Многочлены $A_{n_p}^p(z)$, удовлетворяющие равенству (1), введены Эрмитом [2] (подробнее см. [1]) спустя некоторое время после выхода в свет его знаменитой работы [3], посвященной доказательству трансцендентности числа e . В [3] Эрмит определил многочлены $Q_{kn}(z)$, $P_{kn}^j(z)$, $j = 1, 2, \dots, k$, степени не выше kn , которые находятся из условий

$$Q_{kn}(z) e^{jz} - P_{kn}^j(z) = O(z^{kn+n+1}), \quad z \rightarrow 0$$

и единственным образом определяют рациональные дроби $\pi_{kn}^j(z) = P_{kn}^j(z) / Q_{kn}(z)$, $j = 1, 2, \dots, k$. Дроби $\pi_{kn}^1(z), \pi_{kn}^2(z), \dots, \pi_{kn}^k(z)$ принято называть совместными диагональными рациональными приближениями, а многочлены $Q_{kn}(z), P_{kn}^1(z), P_{kn}^2(z), \dots, P_{kn}^k(z)$ – диагональными аппроксимациями Эрмита–Паде II типа (Gergan type) системы экспонент $\{e^{jz}\}_{j=1}^k$.

Аппроксимации Эрмита–Паде I и II типов, явно различные в многомерном случае, неоднократно обобщались в различных направлениях. Теория таких аппроксимаций имеет интересную и содержательную историю и составляет самостоятельное направление комплексного анализа и теории приближений. Кроме традиционных приложений к теории диофантовых приближений и приближениям аналитических функций, аппроксимации Эрмита–Паде оказались полезными, например, в теории несимметричных разностных операторов, в теории случайных матриц.

Экстремальные свойства диагональных аппроксимаций Эрмита–Паде I типа описаны в [4] и [5] при $k = 2$ и $k > 2$ соответственно. В этих работах имеются подробные ссылки и достаточно полная библиография предшествующих исследований по теме.

В данном сообщении доказываются аналоги теорем из работы [5] для рассматриваемых общих аппроксимаций Эрмита–Паде. Если не принимать во внимание одномерный случай, когда аппроксимации Эрмита–Паде совпадают с хорошо изученными классическими аппроксимациями Паде (см., напр., [6]), то можно сказать, что до настоящего времени недиагональный случай оставался практически не исследованным (см. [7]). Отчасти это связано с тем, что методы, ранее применяемые при изучении диагональных аппроксимаций Эрмита–Паде, в общей ситуации не работают. Например, методы Лапласа и перевала (метод седловой точки) достаточно детально разработаны для нахождения асимптотики интегралов, зависящих от одного параметра n . Однако в общей ситуации приходится иметь дело с интегралами, зависящими от $k + 1$ различных параметров n_0, n_1, \dots, n_k .

В первой части работы мы находим асимптотику остаточного члена $R_{n_0, n_1, \dots, n_k}(z)$, а затем показываем, что нормированные и преобразованные соответствующим образом многочлены $\{A_{n_p}^p(z)\}_{p=0}^k$ являются решением следующей экстремальной задачи:

для фиксированного набора действительных чисел $\lambda_0 < \lambda_1 < \dots < \lambda_k$ найти многочлены $a_{n_p}^p(z)$, $\deg a_{n_p}^p \leq n_p$, $p = 0, 1, \dots, k$, со старшим коэффициентом многочлена $a_{n_k}^k(z)$ равным 1, реализующие минимум в следующем равенстве:

$$E_{n_0, n_1, \dots, n_k} = E_{n_0, \dots, n_k}(\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k; \rho) := \min_{\{a_{n_p}^p(z)\}_{p=0}^k} \left\| \sum_{p=0}^k a_{n_p}^p(z) e^{\lambda_p z} \right\|_{\rho},$$

где $\|h\|_{\rho} = \max\{|h(z)| : z \in D_{\rho}\}$, а $D_{\rho} = \{z : |z| \leq \rho\} \subset \mathbb{C}$.

Поскольку найти точные значения E_{n_0, n_1, \dots, n_k} не представляется возможным, то конечной целью в задаче является нахождение асимптотики убывания последовательности $\{E_{n_0, n_1, \dots, n_k}\}$, когда $\min\{n_0, n_1, \dots, n_k\} \rightarrow \infty$.

Асимптотика величин $E_n := E_{n, n, \dots, n}(\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k; \rho)$ найдена в [5]: при $\rho < \pi/(\lambda_k - \lambda_0)$ и $n \rightarrow \infty$

$$E_n \sim \frac{n! \lambda^{n+1}}{(kn + n + k)!} \rho^{kn+n+k}, \quad (2)$$

где $\lambda = \prod_{p=0}^{k-1} (\lambda_k - \lambda_p)$. В отдельных частных случаях соотношение (2) было доказано П. Борвейном [8] и Ф. Вилонским [9]. Недиagonalный случай, когда $k = 2$, $\lambda_p = p$, $p = 0, 1, 2$, и $\rho = 1$, исследован К. Драйвер [7]: если $\min\{n_0, n_1, n_2\} \rightarrow \infty$, то

$$E_{n_0, n_1, n_2} \sim \frac{2^{n_0+1} n_2!}{(n_0 + n_1 + n_2 + 2)!}.$$

Сформулируем основной результат.

Т е о р е м а 1. Пусть $\lambda_0 < \lambda_1 < \dots < \lambda_k$ – произвольная фиксированная последовательность действительных чисел, а $\rho < \pi/(\lambda_k - \lambda_0)$. Тогда, если $\min\{n_0, n_1, \dots, n_k\} \rightarrow \infty$, то

$$E_{n_0, n_1, \dots, n_k} \sim \frac{n_k! \prod_{p=0}^{k-1} (\lambda_k - \lambda_p)^{n_p+1}}{(n_0 + n_1 + \dots + n_k + k)!} \rho^{n_0+n_1+\dots+n_k+k}.$$

В частных случаях теорема 1 совпадает с известными ранее результатами. Ее доказательство достаточно технично. Оно опирается на элементарные положения теории вычетов, а также методы суммирования степенных рядов и их произведений, известные в теории рациональной аппроксимации (см., напр., [10, с. 94–100]).

Отметим, что недиагональные квадратичные аппроксимации Эрмита–Паде II типа при произвольных комплексных $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ изучались в [11].

Предварительные результаты. В этом и следующем разделах будем считать, что λ_p – произвольные различные комплексные числа, занумерованные таким образом, чтобы $|\lambda_0| \leq |\lambda_1| \leq \dots \leq |\lambda_k|$.

Многочлены $A_{n_0}^0(z), A_{n_1}^1(z), \dots, A_{n_k}^k(z)$, удовлетворяющие равенству (1), могут быть получены решением линейной системы $n_0 + n_1 + \dots + n_k - 1$ однородных уравнений с $n_0 + n_1 + \dots + n_k$ неизвестными коэффициентами. Поэтому нетривиальное решение всегда существует. Легко показать, что такие нетривиальные решения могут быть выписаны в явном виде. Действительно, пусть C_p – граница круга с центром в точке λ_p столь малого радиуса, что все остальные λ_j лежат во внешности этого круга, а C_∞ – граница круга с центром в нуле столь большого радиуса, что все числа $\lambda_j, j = 0, 1, 2, \dots, k$, принадлежат его внутренности. Используя теорему Коши о вычетах, легко показать, что функции

$$A_{n_p}^p(z) = \frac{e^{-\lambda_p z}}{2\pi i} \int_{C_p} \frac{e^{\xi z} d\xi}{\prod_{p=0}^k (\xi - \lambda_p)^{n_p}}, \quad 0 \leq p \leq k, \quad (3)$$

$$R_{n_0, n_1, \dots, n_k}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_\infty} \frac{e^{\xi z} d\xi}{\prod_{p=0}^k (\xi - \lambda_p)^{n_p}} \quad (4)$$

удовлетворяют (1) и всем другим условиям. Равенства (3), (4) не являются новыми (см., напр., [1]). По-видимому, они были известны еще Эрмиту.

Далее будем рассматривать нормированную функцию, полученную делением остаточного члена $R_{n_0, n_1, \dots, n_k}(z)$ на старший коэффициент многочлена $A_{n_k}^k(z)$. Чтобы найти его численное значение, продифференцируем $n-1$ раз равенство (3) при $p = k$. В результате получим, что значение старшего коэффициента $A_{n_k}^k(z)$ совпадает со значением интеграла

$$\frac{1}{2\pi i (n_k - 1)!} \int_{C_k} \frac{d\xi}{(\xi - \lambda_k) \prod_{p=0}^{k-1} (\xi - \lambda_p)^{n_p}},$$

который вычисляется по интегральной формуле Коши, и равно

$$\prod_{p=0}^{k-1} (\lambda_k - \lambda_p)^{-n_p} / (n_k - 1)!$$

Асимптотика остаточного члена $R_{n_0, n_1, \dots, n_k}(z)$.

Т е о р е м а 2. Если $\min\{n_0, n_1, \dots, n_k\} \rightarrow \infty$, то локально равномерно по z

$$R_{n_0, n_1, \dots, n_k}(z) \sim \frac{z^{n_0+n_1+\dots+n_k-1}}{(n_0 + n_1 + \dots + n_k - 1)!} e^{\frac{n_0\lambda_0 + n_1\lambda_1 + \dots + n_k\lambda_k}{n_0+n_1+\dots+n_k} z}.$$

Для упрощения доказательства здесь ограничимся случаем $k = 2$. При $k > 2$ теорема 2 доказывается аналогично.

Без ограничения общности, считаем, что $\lambda_0 = 0$. В противном случае достаточно равенство (1) умножить на $e^{-\lambda_0 z}$. Чтобы упростить записи, полагаем $n_0 = s, n_1 = m, n_2 = n$. Тогда при $k = 2$ утверждение теоремы примет вид

$$R_{s,m,n}(z) \sim \frac{z^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} e^{\frac{n\lambda_2+m\lambda_1}{n+m+s}z}. \quad (5)$$

Л е м м а 1. Справедливо разложение

$$R_{s,m,n}(z) = \frac{z^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(n+m+s)^j} \sum_{p=0}^j a_{j,p} C_p^j (n\lambda_2)^{j-p} (m\lambda_1^p) \right\} \frac{z^j}{j!}, \quad (6)$$

где

$$a_{j,p} = \frac{(n+m+s)^j (n)_{j-p} (m)_p}{(n+m+s)_j n^{j-p} m^p},$$

а

$$C_p^j = \binom{j}{p} = \frac{j!}{p!(j-p)!}; \quad (a)_0 = 1, \quad (a)_k = a(a+1) \cdots (a+k-1)$$

– биномиальные коэффициенты и символ Похгаммера соответственно.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Поскольку здесь и в дальнейшем в основном будем иметь дело с целыми функциями, мы не будем акцентировать внимание на радиусы сходимости соответствующих степенных рядов.

В нашем случае

$$R_{s,m,n}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_\infty} \frac{e^{\xi z} d\xi}{\xi^s (\xi - \lambda_1)^m (\xi - \lambda_2)^n}.$$

Так как все конечные особые точки подынтегральной функции лежат внутри круга, ограниченного окружностью C_∞ , то

$$R_{s,m,n}(z) = -\operatorname{Res}_{z=\infty} \frac{e^{\xi z}}{\xi^s (\xi - \lambda_1)^m (\xi - \lambda_2)^n}.$$

При $|\xi| > |\lambda_2|$ справедливо разложение

$$\frac{e^{\xi z}}{\xi^s (\xi - \lambda_1)^m (\xi - \lambda_2)^n} = \frac{1}{\xi^{n+m+s}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{z^j}{j!} \xi^j \sum_{k=0}^{\infty} \binom{m+k-1}{k} \left(\frac{\lambda_1}{\xi}\right)^k \sum_{i=0}^{\infty} \binom{m+i-1}{i} \left(\frac{\lambda_2}{\xi}\right)^i.$$

Учитывая определение вычета в бесконечной точке, из последнего равенства получаем, что

$$R_{s,m,n}(z) = \frac{z^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} \sum_{j=0}^{\infty} c_j z^j, \quad (7)$$

где

$$c_j = \frac{1}{(n+m+s)_j} \sum_{p=0}^j \binom{n+j-p-1}{j-p} \binom{m+p-1}{p} \lambda_2^{j-p} \lambda_1^p. \quad (8)$$

Из определения биномиальных коэффициентов следует, что

$$\binom{n+j-p-1}{j-p} \binom{m+p-1}{p} = \frac{(n)_{j-p} (m)_p}{n^{j-p} m^p} \frac{1}{j!} C_p^j n^{j-p} m^p. \quad (9)$$

Опираясь на (7)–(9), легко получить (6). Лемма 1 доказана.

Заметим, что в общем случае равенство (6) примет вид

$$R_{n_0, n_1, \dots, n_k}(z) = \frac{z^{n_0+n_1+\dots+n_k-1}}{(n_0+n_1+\dots+n_k-1)!} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{c_j}{j!} z^j,$$

где

$$c_j = \frac{1}{(n_0 + n_1 + \dots + n_k)^j} \sum_{i_0 + i_1 + \dots + i_k = j} a_{j; i_0, i_1, \dots, i_k} \frac{j!}{i_0! i_1! \dots i_k!} (n_0 \lambda_0)^{i_0} (n_1 \lambda_1)^{i_1} \dots (n_k \lambda_k)^{i_k},$$

i_0, i_1, \dots, i_k – целые неотрицательные числа, считается $(n_p \lambda_p)^0 = 1$, даже когда $n_p \lambda_p = 0$, а

$$a_{j; i_0, i_1, \dots, i_k} = \frac{(n_0 + n_1 + \dots + n_k)^j (n_0)^{i_0} (n_1)^{i_1} \dots (n_k)^{i_k}}{(n_0 + n_1 + \dots + n_k)_j n_0^{i_0} n_1^{i_1} \dots n_k^{i_k}}.$$

Л е м м а 2. Для любого $j \geq 2$, $0 \leq p \leq j$

$$|1 - a_{j, p}| \leq 3 \left(\frac{n+m+s}{n} \right)^{j-p} \left(\frac{n+m+s}{m} \right)^p \left(\frac{j(j-1)(j-2)}{m} + \frac{j(j-1)}{n} \right). \quad (10)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Легко убедиться, что

$$\frac{(n)_{j-p} (m)_p}{(n+m+s)_j} = \frac{(n)_{j-p}}{(n+m+s)_{j-p}} \frac{(m)_p}{(n+m+s+j-p)_p}.$$

Заметим, что при $p = 0, 1, \dots, j-1$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{n+j-p-1}{n+m+s+j-p-1} \right)^{j-p} \geq \\ & \frac{(n)_{j-p}}{(n+m+s)_{j-p}} = \frac{n(n+1) \dots (n+j-p-1)}{(n+m+s) \dots (n+m+s+j-p-1)} \geq \\ & \left(\frac{n+j-p-1}{n+m+s+j-p-1} \right)^{j-p} \prod_{l=1}^{j-p-1} \left(1 - \frac{l}{n+j-p-1} \right) \geq \\ & \left(\frac{n+j-p-1}{n+m+s+j-p-1} \right)^{j-p} \left(1 - \sum_{l=1}^{j-p-1} \frac{l}{n+j-p-1} \right) = \\ & \left(\frac{n+j-p-1}{n+m+s+j-p-1} \right)^{j-p} \left(1 - \frac{(j-p)(j-p-1)}{2(n+j-p-1)} \right). \end{aligned}$$

При $p = j$ предыдущие неравенства переходят в равенства. Отсюда следует, что для каждого $p = 0, 1, \dots, j$ существуют такие θ_{j-p} , $0 \leq \theta_{j-p} \leq 1$, что

$$\frac{(n)_{j-p}}{(n+m+s)_{j-p}} = \left(\frac{n+j-p-1}{n+m+s+j-p-1} \right)^{j-p} \left(1 - \theta_{j-p} \frac{(j-p)(j-p-1)}{2(n+j-p-1)} \right).$$

Аналогично, для каждого $p = 0, 1, \dots, j$ найдутся такие θ_p^* , $0 \leq \theta_p^* \leq 1$, что

$$\frac{(m)_p}{(n+m+s+j-p)_p} = \left(\frac{n+p-1}{n+m+s+j-1} \right)^p \left(1 - \theta_p^* \frac{p(p-1)}{2(m+p-1)} \right).$$

Тогда $1 - a_{j, p}$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} 1 - a_{j, p} &= \left(\frac{n+m+s}{n} \right)^{j-p} \left(\frac{n+m+s}{m} \right)^p \times \\ & \left\{ \left(\frac{n}{n+m+s} \right)^{j-p} \left(\frac{m}{n+m+s} \right)^p - \left(1 - \theta_{j-p} \frac{(j-p)(j-p-1)}{2(n+j-p-1)} \right) \left(1 - \theta_p^* \frac{p(p-1)}{2(m+p-1)} \right) \times \right. \\ & \left. \left(\frac{n+j-p-1}{n+m+s+j-p-1} \right)^{j-p} \left(\frac{m+p-1}{n+m+s+j-1} \right)^p \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

Разность, стоящую в фигурных скобках в (11), обозначим через $B_{j,p}$. Она по модулю не превосходит суммы модулей следующих двух выражений:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{n}{n+m+s} \right)^{j-p} \left(\frac{m}{n+m+s} \right)^p - \left(\frac{n+j-p-1}{n+m+s+j-p-1} \right)^{j-p} \left(\frac{m+p-1}{n+m+s+j-1} \right)^p, \\ & \theta_{j-p} \frac{(j-p)(j-p-1)}{2(n+j-p-1)} + \theta_p^* \frac{p(p-1)}{2(m+p-1)} + \theta_{j-p} \theta_p^* \frac{(j-p)(j-p-1)p(p-1)}{4(m+p-1)(n+j-p-1)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для оценки модуля разности в первом выражении вычтем и добавим

$$\left(\frac{n}{n+m+s} \right)^{j-p} \left(\frac{m+p-1}{n+m+s+j-1} \right)^p,$$

а затем воспользуемся равенством $x^\alpha - y^\alpha = \alpha \xi^{\alpha-1}(x-y)$, где ξ лежит между x , y , а $\alpha \geq 1$. В результате получим, что эта разность по модулю не превышает $4j(j-1)/(n+m+s)$.

Поэтому из (12) следует, что

$$|B_{j,p}| \leq \frac{4j(j-1)}{n+m+s} + \frac{(j-p)(j-p-1)p(p-1)}{4(m+p-1)(n+j-p-1)} + \frac{(j-p)(j-p-1)}{2(n+j-p-1)} + \frac{p(p-1)}{2(m+p-1)}.$$

Из (11) и последнего неравенства вытекает (10). Лемма 2 доказана.

Перейдем непосредственно к доказательству эквивалентности (5). Для этого правую часть в (5) представим в виде

$$\frac{z^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(n+m+s)^j} \sum_{p=0}^j C_p^j(n\lambda_2)^{j-p} (m\lambda_1)^p \right\} \frac{z^j}{j!}. \quad (13)$$

Тогда, учитывая (6), получим

$$\begin{aligned} R_{s,m,n}(z) - \frac{z^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} e^{\frac{n\lambda_2+m\lambda_1}{n+m+s}z} = \\ \frac{z^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} \sum_{j=2}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(n+m+s)^j} \sum_{p=0}^j (a_{j,p}-1) C_p^j(n\lambda_2)^{j-p} (m\lambda_1)^p \right\} \frac{z^j}{j!}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь учтено, что первые и вторые члены рядов в (6) и (13) совпадают.

Обозначим через $\Omega(z)$ сумму ряда в правой части равенства (14). Из леммы 2 следует, что

$$\begin{aligned} |\Omega(z)| & \leq 3 \sum_{j=2}^{\infty} \left(\frac{j(j-1)(j-2)}{m} + \frac{j(j-1)}{n} \right) \frac{(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^j}{j!} = \\ & \frac{3(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^3}{m} \sum_{j=3}^{\infty} \frac{(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^{j-3}}{(j-3)!} + \frac{3(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^2}{n} \sum_{j=2}^{\infty} \frac{(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^{j-2}}{(j-2)!} = \\ & \left(\frac{3(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^3}{m} + \frac{3(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^2}{n} \right) e^{(|\lambda_1| + |\lambda_2|)|z|}. \end{aligned}$$

В результате приходим к неравенству

$$\begin{aligned} \left| R_{s,m,n}(z) - \frac{z^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} e^{\frac{n\lambda_2+m\lambda_1}{n+m+s}z} \right| \leq \\ \frac{3|z|^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} \left(\frac{(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^3}{m} + \frac{(|\lambda_1 z| + |\lambda_2 z|)^2}{n} \right) e^{(|\lambda_1| + |\lambda_2|)|z|}, \end{aligned}$$

из которого следует, что

$$R_{s,m,n}(z) = \frac{z^{n+m+s-1}}{(n+m+s-1)!} e^{\frac{n\lambda_2+m\lambda_1}{n+m+s}z} (1 + o(1)),$$

где оценка $o(1)$ равномерна по z на любом компакте в \mathbb{C} . Теорема 2 доказана.

Доказательство теоремы 1. Вслед за Д. Браессом [12] рассмотрим сдвиг аппроксимаций Эрмита–Паде. Пусть $\lambda_0 < \lambda_1 < \dots < \lambda_k$ – произвольные действительные числа,

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{n_p}^p(z) &= n_k! \prod_{p=0}^{k-1} (\lambda_k - \lambda_p)^{n_p+1} A_{n_p+1}^p(z - z_k^\lambda), \quad 0 \leq p \leq k, \\ \tilde{R}_{n_0, n_1, \dots, n_k}(z) &= n_k! \prod_{p=0}^{k-1} (\lambda_k - \lambda_p)^{n_p+1} R_{n_0+1, n_1+1, \dots, n_k+1}(z - z_k^\lambda), \\ E_{n_0, n_1, \dots, n_k}^* &= \left\| \tilde{R}_{n_0, n_1, \dots, n_k} \right\|_\rho, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$z_k^\lambda = \frac{\lambda_0(n_0+1) + \lambda_1(n_1+1) + \dots + \lambda_k(n_k+1)}{n_0 + n_1 + \dots + n_k + k + 1} \frac{\rho^2}{n_0 + n_1 + \dots + n_k + k},$$

а множитель $n_k! \prod_{p=0}^{k-1} (\lambda_k - \lambda_p)^{n_p+1}$ в приведенных выше формулах нормализует многочлен $\tilde{a}_{n_k}^k(z)$ так, что его старший коэффициент равен 1.

Справедливость теоремы 1 вытекает из двух следующих лемм.

Л е м м а 3. Если $\min\{n_0, n_1, \dots, n_k\} \rightarrow \infty$, то

$$E_{n_0, n_1, \dots, n_k}^* \sim \frac{n_k! \prod_{p=0}^{k-1} (\lambda_k - \lambda_p)^{n_p+1}}{(n_0 + n_1 + \dots + n_k + k)!} \rho^{n_0+n_1+\dots+n_k+k}. \quad (16)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. При выполнении условий леммы

$$(z - z_k^\lambda)^{n_0+n_1+\dots+n_k+k} \sim z^{n_0+n_1+\dots+n_k+k} e^{-\frac{\lambda_0(n_0+1)+\lambda_1(n_1+1)+\dots+\lambda_k(n_k+1)}{n_0+n_1+\dots+n_k+k+1} \frac{\rho^2}{z}}.$$

С учетом этого, из теоремы 2 при $\min\{n_0, n_1, \dots, n_k\} \rightarrow \infty$ и $|z| = \rho$ следует эквивалентность

$$R_{n_0+1, n_1+1, \dots, n_k+1}(z - z_k^\lambda) \sim \frac{\rho^{n_0+n_1+\dots+n_k+k}}{(n_0 + n_1 + \dots + n_k + k)!}.$$

Отсюда и из определения $E_{n_0, n_1, \dots, n_k}^*$ (см. (15)) следует (16). Лемма 3 доказана.

Л е м м а 4. Пусть $\rho < \pi/(\lambda_k - \lambda_0)$. Тогда если $\min\{n_0, n_1, \dots, n_k\}$ является достаточно большим числом, то

$$E_{n_0, n_1, \dots, n_k} = E_{n_0, n_1, \dots, n_k}^*.$$

Лемма 4 доказывается с помощью теоремы Руше методом работы [8] (см. также [4; 9]).

Список использованной литературы

1. Mahler, K. Perfect systems / K. Mahler // Comp. Math. – 1968. – Vol. 19. – P. 95–166.
2. Hermite, C. Sur la généralisation des fractions continues algébriques / C. Hermite // Ann. Math. Pura. Appl. Ser. 2A. – 1883. – Vol. 21. – P. 289–308.
3. Hermite, C. Sur la fonction exponentielle / C. Hermite // C.R. Acad. Sci. (Paris). – 1873. – Vol. 77. – P. 18–24, 74–79, 226–233, 285–293.
4. Старовойтов, А. П. Квадратичные аппроксимации Эрмита–Паде экспоненциальных функций / А. П. Старовойтов // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Математика. Механика. Информатика. – 2014. – Т. 14, вып. 4, ч. 1. – С. 387–395.
5. Астафьева, А. В. Экстремальные свойства аппроксимаций Эрмита–Паде экспоненциальных функций / А. В. Астафьева, А. П. Старовойтов // Докл. НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 2. – С. 32–37.
6. Бейкер, Дж. мл. Аппроксимации Паде / Дж. Бейкер, мл., П. Грейвс-Моррис. – М.: Мир, 1986.
7. Driver, K. Nondiagonal Hermite–Padé approximation to the exponential function / K. Driver // J. Comput. Appl. Math. – 1995. – Vol. 65. – P. 125–134.
8. Borwein, P. B. Quadratic Hermite–Padé approximation to the exponential function / P. B. Borwein // Const. Approx. – 1986. – Vol. 62. – P. 291–302.
9. Wielonsky, F. Asymptotics of Diagonal Hermite–Padé Approximants to ez / F. Wielonsky // J. Approx. Theory. – 1997. – Vol. 90, N 2. – P. 283–298.
10. Petrushev, P. P. Rational approximation of real functions / P. P. Petrushev, V. A. Popov. – Cambridge: University Press, 1987.
11. Старовойтов, А. П. Эрмитовская аппроксимация двух экспонент / А. П. Старовойтов // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Математика. Механика. Информатика. – 2013. – Т. 13, вып. 1, ч. 2. – С. 88–91.
12. Braess, D. On the conjecture of Meinardus on rational approximation of ez / D. Braess // J. Approx. Theory. – 1984. – Vol. 40, N 4. – P. 375–379.

Поступило в редакцию 22.06.2015

УДК 512.554.32

Т. С. БУСЕЛ, И. Д. СУПРУНЕНКО

**БЛОЧНАЯ СТРУКТУРА ОБРАЗОВ РЕГУЛЯРНЫХ УНИПОТЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ИЗ ПОДСИСТЕМНЫХ ПОДГРУПП ТИПА C_2
В НЕПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ ГРУПП ТИПА C_n
С ЛОКАЛЬНО МАЛЫМИ СТАРШИМИ ВЕСАМИ**

(Представлено академиком В. И. Янчевским)

Институт математики НАН Беларуси, Минск, Беларусь
tbusel@gmail.com; suprunenko@im.bas-net.by

При $p \geq 11$ описана блочная структура образов регулярных унипотентных элементов из подсистемных подгрупп типа C_2 в неприводимых представлениях групп типа C_n в характеристике p с локально малыми старшими весами. Эти результаты могут быть использованы для изучения поведения унипотентных элементов в модулярных представлениях простых алгебраических групп и распознавания представлений и линейных групп.

Ключевые слова: унипотентные элементы, размерности блоков Жордана, представления симплектических групп.

T. S. BUSEL, I. D. SUPRUNENKO

**THE JORDAN BLOCK STRUCTURE OF IMAGES OF REGULAR UNIPOTENT ELEMENTS
FROM SUBSYSTEM SUBGROUPS OF TYPE C_2 IN IRREDUCIBLE REPRESENTATIONS OF GROUPS
OF TYPE C_n WITH LOCALLY SMALL HIGHEST WEIGHTS**

Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
tbusel@gmail.com; suprunenko@im.bas-net.by

The Jordan block structure of images of regular unipotent elements from subsystem subgroups of type C_2 in irreducible representations of groups of type C_n in characteristic $p \geq 11$ with locally small highest weights is determined. These results can be applied for investigating the behaviour of unipotent elements in modular representations of simple algebraic groups and recognizing representations and linear groups.

Keywords: unipotent elements, Jordan block sizes, representations of symplectic groups.

Введение. При $p \geq 11$ описана блочная структура образов регулярных унипотентных элементов из подсистемных подгрупп типа C_2 в неприводимых представлениях групп типа C_n в характеристике p с локально малыми старшими весами.

Далее K – алгебраически замкнутое поле характеристики $p \geq 11$, $G = C_n(K)$, $n > 2$, $\omega(\varphi)$ – старший вес представления φ , $J_\varphi(x)$ – множество размерностей блоков Жордана элемента $\varphi(x)$ без учета их кратностей, \mathbf{N}_a – совокупность целых чисел i с $1 \leq i \leq a$, ω_i – фундаментальные веса группы G .

Т е о р е м а 1. Пусть $p \geq 11$, $G = C_n(K)$, $n > 2$, φ – p -ограниченное представление группы G , $\omega(\varphi) = \omega = a_1\omega_1 + \dots + a_n\omega_n$, $x \in G$ – регулярный унипотентный элемент из подсистемной подгруппы типа C_2 . Предположим, что $3a_{n-1} + 4a_n < p$. Положим $S = 3a_1 + 4(a_2 + \dots + a_n)$.

1) Пусть $S < p$. Тогда $J_\varphi(x) = \mathbf{N}_{S+1}$ или справедливо одно из следующих утверждений:

- (i) $\omega = \omega_i$, $2 \leq i \leq n$, $J_\varphi(x) = \{1, 4, 5\}$;
- (ii) $\omega = a_1\omega_1$, $a_1 > 1$, $J_\varphi(x) = \mathbf{N}_{S+1} \setminus \{2, 3a_1 - 4, 3a_1 - 1, 3a_1\}$;
- (iii) $\omega = \omega_1$, $J_\varphi(x) = \{1, 4\}$;
- (iv) $n = 3$ и ω – вес из пункта a)–г)
- (a) $\omega = \omega_3$, $J_\varphi(x) = \{4, 5\}$;

(б) $\omega \in \{\omega_2 + \omega_3, 2\omega_1 + \omega_3, \omega_1 + \omega_3, \omega_1 + 2\omega_3, 5\omega_3, \omega_1 + \omega_2 + \omega_3\}$, $J_\varphi(x) = \mathbf{N}_{S+1} \setminus \{1\}$;

(в) $\omega = 3\omega_3$, $J_\varphi(x) = \mathbf{N}_{13} \setminus \{2\}$;

(г) $\omega = 2\omega_3$, $J_\varphi(x) = \mathbf{N}_9 \setminus \{1, 4\}$.

2) Пусть $S \geq p$. Тогда $J_\varphi(x) = \mathbf{N}_p$ или верно одно из следующих утверждений:

(i) $\omega = \frac{p-4}{3}\omega_1 + \omega_j$, $2 \leq j \leq n$, $J_\varphi(x) = \mathbf{N}_p \setminus \{p-1\}$;

(ii) $\omega = a_1\omega_1$, $a_1 > \frac{p}{3}$, $J_\varphi(x) = \mathbf{N}_p \setminus \{2, p-2\}$;

(iii) $\omega = \sum_{j=1}^i a_j\omega_j$, $a_i \geq p-6$, $i < n-1$, $\mathbf{N}_p \setminus \{2, p-2\} \subset J_\varphi(x) \subset \mathbf{N}_p$;

(iv) $\omega = a_{i-1}\omega_{i-1} + a_i\omega_i$, $a_{i-1} + a_i = p-1$, $i < n-1$, $\mathbf{N}_p \setminus \{2, p-2\} \subset J_\varphi(x) \subset \mathbf{N}_p$.

Таким образом, $|J_\varphi(x)| \geq p-2$ при $S \geq p$.

Для образов регулярных унипотентных элементов из подсистемных подгрупп типа A_3 в p -ограниченных представлениях группы $A_n(K)$ с $n > 3$ и локально малыми старшими весами аналогичная задача решена в [1].

Детальная информация о редких и типичных свойствах индивидуальных элементов в представлениях алгебраических групп может быть использована для решения задач распознавания представлений и линейных групп по наличию матриц со специальной блочной структурой.

Основная часть. В работе используются следующие обозначения: \mathbb{N} и \mathbb{C} – множество натуральных чисел и поле комплексных чисел, α_i – простые корни группы G , ε_i ($1 \leq i \leq n$) – веса стандартного G -модуля, определенные в [2, § 13], $\dim M_\mu$ – размерность весового подпространства веса μ в модуле M , $\langle \mu, \alpha \rangle$ – значение веса μ на корне α (в смысле [3, § 1]).

Нумерация весов ω_i и ε_i и корней α_i соответствует [2, § 13]. Символы ω_i , ε_i и α_i используются не только для группы G , но и для других простых алгебраических групп, из контекста всегда ясно, о какой группе идет речь.

Если Γ – простая алгебраическая группа над \mathbb{C} или K , то \mathcal{X}_β – корневая подгруппа, ассоциированная с корнем β , $\mathcal{X}_i = \mathcal{X}_{\alpha_i}$, $X_{\pm i, t}$ – элемент гипералгебры группы Γ , ассоциированный с корнем $\pm\alpha_i$ и числом t . Обозначим символом $\Gamma(\beta_1, \dots, \beta_k)$ подгруппу в Γ , порожденную корневыми подгруппами $\mathcal{X}_{\pm\beta_1}, \dots, \mathcal{X}_{\pm\beta_k}$, и положим $\Gamma(i_1, \dots, i_j) = \Gamma(\alpha_{i_1}, \dots, \alpha_{i_j})$. Подгруппу, порожденную всеми корневыми подгруппами, ассоциированными с корнями из некоторой подсистемы системы корней группы Γ , будем называть подсистемной подгруппой.

Если ω – доминантный вес группы Γ , то $M(\omega)$, $V(\omega)$ и $T(\omega)$ – неприводимый модуль, модуль Вейля и тилтинг-модуль группы Γ со старшим весом ω ; $\omega(\varphi)$ ($\omega(M)$) – старший вес представления φ (модуля M); $\omega(m)$ – вес весового вектора $m \in M$, $X(\varphi)$ ($X(M)$) – множество весов представления φ (модуля M), $X^+(M)$ – множество доминантных весов модуля M . Если H – подгруппа в Γ , то $M|H$ – ограничение Γ -модуля M на H . Предполагается, что веса и корни группы Γ рассматриваются относительно фиксированного максимального тора T . Если $T \cap H$ – максимальный тор подгруппы H , то $\omega|H$ – ограничение веса ω на $T \cap H$. В этом случае для весового вектора m из некоторого Γ -модуля полагаем $\omega_H(m) = \omega(m)|H$. Заметим, что $T \cap H$ – максимальный тор в H для подсистемных подгрупп H . Если M – неприводимый Γ -модуль, то $v \in M$ – ненулевой вектор старшего веса. Напомним, что модуль для полупростой алгебраической группы называется тилтинг-модулем, если он имеет и фильтрацию модулями Вейля, и фильтрацию комодулями Вейля.

Символом $d_\varphi(x)$ обозначим степень минимального многочлена образа элемента $x \in \Gamma$ в представлении φ . Веса группы $A_1(K)$ отождествляются с целыми числами: $a\omega_1 \rightarrow a$.

Рассматриваются только конечномерные представления и модули.

В доказательстве теоремы 1 существенно используются следующие факты.

Т е о р е м а 2 [4]. Пусть Γ – полупростая алгебраическая группа, $S = \Gamma(i_1, \dots, i_k) \subseteq \Gamma$, M – неприводимый Γ -модуль со старшим весом ω и $v \in M$ – ненулевой вектор старшего веса. Тогда подпространство $K Sv \subseteq M$ является неприводимым S -модулем со старшим весом $\omega|S$ и прямым слагаемым S -модуля M .

Л е м м а 1 [5, лемма 2.46]. Пусть M – неразложимый G -модуль со старшим весом $\sum_{i=1}^n a_i\omega_i$ и $v \in M$ – ненулевой вектор старшего веса. Пусть $1 \leq s, t \leq n$. Предположим, что $0 < a_i < p$. Для целого d с $0 \leq d \leq a_i$ определим вектор $v(s, t, d)$ следующим образом. Пусть $d_i = d$.

Если $s > t$, положим $d_k = a_k + d_{k-1}$ при $s \geq k > t$.

Если $s < t$, положим $d_k = a_k + d_{k+1}$ при $s \leq k < t$ и $k \neq n-1$ и $d_{n-1} = a_{n-1} + 2d_n$ при $t = n$. Теперь запишем

$$v(s, t, d) = X_{-s, d_s} \dots X_{-k, d_k} \dots X_{-t, d_t} v.$$

При $s = t$ положим $v(s, t, d) = X_{-s, d} v$. Тогда $v(s, t, d) \neq 0$ и $X_{m, b} v(s, t, d) = 0$ для положительного $m \neq s$ и $b > 0$. Следовательно, группа \mathcal{X}_m фиксирует $v(s, t, d)$.

Обозначение $v(s, t, d)$ многократно используется ниже.

Т е о р е м а 3. Пусть $\Gamma = C_r(K)$, $r \geq 2$, $x \in \Gamma$ – регулярный унипотентный элемент из подсистемной подгруппы типа C_2 . Тогда существует замкнутая в топологии Зарисского подгруппа $A \subset \Gamma$ такая, что $A \cong A_1(K)$, A содержит элементы, сопряженные с x , $T_A = A \cap T$ – максимальный тор в A , $\varepsilon_1|_{T_A} = 3$, $\varepsilon_2|_{T_A} = 1$, $\varepsilon_i|_{T_A} = 0$, $3 \leq i \leq r$. Пусть φ – неприводимое p -ограниченное представление группы Γ со старшим весом $\sum_{i=1}^r a_i \omega_i$. Тогда

$$\max_{\mu \in X(\varphi)} \mu|_{T_A} = 3a_1 + 4(a_2 + \dots + a_r) \text{ и } d_\varphi(x) = \min\{p, 1 + 3a_1 + 4(a_2 + \dots + a_r)\}.$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Положим $\Gamma_{\mathbb{C}} = C_r(\mathbb{C})$. Пусть $x_{\mathbb{C}} \in \Gamma_{\mathbb{C}}$ – элемент с той же нормальной формой Жордана в естественном модуле, что и x , а $\varphi_{\mathbb{C}}$ – неприводимое представление группы $\Gamma_{\mathbb{C}}$ со старшим весом $\omega(\varphi)$.

Нетрудно установить, что $x_{\mathbb{C}}$ (и x) в естественном модуле имеет один блок Жордана размерности 4 и блоки размерности 1. Положим $N(x) = (3, 1, 0, \dots, 0, -1, -3)$ (в $N(x)$ $2r$ чисел).

В силу [6, предложение 2.12] существует замкнутая в топологии Зарисского подгруппа A типа A_1 такая, что A содержит элемент, сопряженный с x , $T \cap A = T_A$ – максимальный тор в A , $\alpha_i|_{T_A} \in \{0, 1, 2\}$ и набор $\{\pm \varepsilon_i|_{T_A} \mid 1 \leq i \leq r\}$ совпадает с набором $N(x)$ с учетом кратностей. Так как $\alpha_i|_{T_A} \geq 0$, отсюда следуют формулы для $\varepsilon_i|_{T_A}$ и ясно, что $\max_{\mu \in X(\varphi)} \mu|_{T_A} = \omega(\varphi)|_{T_A}$.

Поскольку $\omega_i = \sum_{j=1}^i \varepsilon_j$, получаем, что $\omega(\varphi)|_{T_A} = 3a_1 + 4(a_2 + \dots + a_r)$. В силу [5, теорема 1.7] $d_\varphi(x) = \min\{p, 1 + d_{\varphi_{\mathbb{C}}}(x_{\mathbb{C}})\}$.

Пусть ρ_j – неприводимое представление группы $\Gamma_{\mathbb{C}}$ со старшим весом ω_j , $1 \leq j \leq n$, $m_j = d_{\rho_j}(x_{\mathbb{C}}) - 1$. В силу [6, алгоритм 1.4] число m_j равно сумме j максимальных чисел из набора $N(x)$. Поэтому $m_1 = 3$, $m_2 = \dots = m_r = 4$. Ввиду [5, предложение 1.5]

$$d_{\varphi_{\mathbb{C}}}(x_{\mathbb{C}}) = 1 + \sum_{i=1}^r a_i m_i = 1 + 3a_1 + 4(a_2 + \dots + a_r).$$

Это завершает доказательство.

Положим $Q_n = \{(a_1, \dots, a_n) \mid a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_n, a_i \in \mathbb{N}\}$. Если $a = (a_1, a_2, \dots, a_n) \in Q_n$ и $b = (b_1, b_2, \dots, b_{n-1}) \in Q_{n-1}$, то $b < a$ означает, что $a_1 \geq b_1 \geq a_2 \geq \dots \geq b_{n-1} \geq a_n$.

В следующей теореме V_a – неприводимый $C_n(\mathbb{C})$ -модуль со старшим весом $a_1 \varepsilon_1 + \dots + a_n \varepsilon_n$.

Т е о р е м а 4 [7, теорема 11]. Пусть $H \subset C_n(\mathbb{C})$ – подсистемная подгруппа типа C_{n-1} . Тогда $V_a|_H \cong \bigoplus_{b < (a, 0)} \bigoplus_{c < b} V_c$, где $a, b \in Q_n$, $c \in Q_{n-1}$.

Л е м м а 2 [8, лемма 7]. Пусть U – $A_1(K)$ -модуль и $|a| < p$ для всех весов модуля U . Тогда модуль U вполне приводим.

Л е м м а 3. Модуль Вейля группы $C_2(K)$ со старшим весом $a_1 \omega_1 + a_2 \omega_2$ неприводим при $a_1 + 2a_2 + 3 \leq p$.

Л е м м а 4. Пусть $N = C_2(K)$ – модуль, веса всех композиционных факторов которого имеют вид $a_1 \omega_1 + a_2 \omega_2$ с $a_1 + 2a_2 + 3 \leq p$. Тогда N вполне приводим.

Л е м м а 5. Пусть $\Gamma = C_r(K)$, $r \geq 2$, $x \in \Gamma$ – регулярный унипотентный элемент из подсистемной подгруппы типа C_2 , M – неприводимый Γ -модуль со старшим весом $\omega = a_1 \omega_1 + \dots + a_r \omega_r$. Предположим, что модуль Вейля $V(\omega)$ неприводим и $3a_1 + 4(a_2 + \dots + a_r) < p$. Тогда размерности блоков Жордана элемента x в модуле M такие же, как у аналогичного элемента группы $C_r(\mathbb{C})$ в неприводимом модуле со старшим весом ω .

Д о к а з а т е л ь с т в о. Пусть $\Gamma_{\mathbb{C}} = C_r(\mathbb{C})$, $x_{\mathbb{C}} \in \Gamma_{\mathbb{C}}$ – регулярный унипотентный элемент из подсистемной подгруппы типа C_2 , $M_{\mathbb{C}}$ – неприводимый $\Gamma_{\mathbb{C}}$ -модуль со старшим весом ω . Легко

видеть, что нормальные формы Жордана элементов x и $x_{\mathbb{C}}$ в естественных модулях групп Γ и $\Gamma_{\mathbb{C}}$ совпадают. В силу [6, предложение 2.12] существует замкнутая в топологии Зарисского подгруппа $A_{\mathbb{C}} \cong A_1(\mathbb{C})$, такая, что $x_{\mathbb{C}} \in A_{\mathbb{C}}$, $T_{\mathbb{C}} \cap A_{\mathbb{C}}$ – максимальный тор в $A_{\mathbb{C}}$ для некоторого максимального тора $T_{\mathbb{C}} \subset \Gamma_{\mathbb{C}}$ и ограничение весов с $T_{\mathbb{C}}$ на $T_{\mathbb{C}} \cap A_{\mathbb{C}}$ задает тот же гомоморфизм $X(\Gamma) \rightarrow \mathbb{Z}$, что и ограничение с T на $T \cap A$.

Так как модуль $M \cong V(\omega)$, из сказанного выше следует, что кратности весов модулей $M_{\mathbb{C}}|A_{\mathbb{C}}$ и $M|A$ совпадают. Ввиду теоремы 3 $|\mu|T \cap A| < p$ для любого веса $\mu \in X(M)$. Тогда в силу леммы 2 $M|A$ – прямая сумма p -ограниченных неприводимых модулей. Таким образом, размерности блоков Жордана элементов $x_{\mathbb{C}}$ и x в модулях $M_{\mathbb{C}}$ и M соответственно однозначно определяются кратностями весов модулей $M_{\mathbb{C}}|A_{\mathbb{C}}$ и $M|A$ и поэтому совпадают.

Т е о р е м а 5 [9, часть теоремы 6, таблица 2]. Пусть V – неприводимое представление группы $C_2(\mathbb{C})$ со старшим весом $m_1\omega_1 + m_2\omega_2$. Тогда образ регулярного унитарного элемента в представлении ϕ имеет блоки всех размерностей $i \equiv 3m_1 + 4m_2 + 1 \pmod{2}$, где $1 \leq i \leq 3m_1 + 4m_2 + 1$, за исключением пар (m_1, m_2) и блоков Жордана, указанных ниже. В частности, при $m_1 > 10$ и $m_2 > 4$ имеются блоки всех априори возможных размерностей.

m_1	m_2	Размерность отсутствующего блока
$1 \pmod{2} > 1$	0	$3m_1 + 4m_2 - 1, 2$
1	$0, 2 \pmod{3}$	2
1	$1 \pmod{3}$	4
3	$3 \pmod{6}$	2
2	0	$3m_1 + 4m_2 - 1 = 5, 1$
$2 \pmod{4} > 2$	0	$3m_1 + 4m_2 - 1, 5, 1$
$0 \pmod{4}$	0	$3m_1 + 4m_2 - 1, 3$
0	1	$3m_1 + 4m_2 - 1 = 3, 1$
0	2	$3m_1 + 4m_2 - 1 = 7, 3, 1$
0	3	$3m_1 + 4m_2 - 1 = 11, 5, 3$
0	$0 \pmod{3} > 3$	$3m_1 + 4m_2 - 1, 11, 5, 3$
0	$1, 2 \pmod{3} > 2$	$3m_1 + 4m_2 - 1, 7, 3, 1$
2	> 0	1
$0 \pmod{2} > 2$	1	1
$2 \pmod{4} > 2$	2	1
6	$1, 2, 4, 5 \pmod{6} > 2$	1
4, 10	$1, 4 \pmod{6} > 1$	1
$2, 6, 10 \pmod{12} > 6$	4	1

Л е м м а 6 [10]. Пусть λ – доминантный вес полупростой алгебраической группы Γ и модуль Вейля $V(\lambda)$ неприводим. Предположим, что λ – максимальный вес Γ -модуля U и весовое подпространство этого веса одномерно в U . Тогда $U = V \oplus N$, где $N \cong M(\lambda)$.

Л е м м а 7. Пусть $\Gamma = C_2(K)$, $x \in \Gamma$ – регулярный унитарный элемент, A – подгруппа типа A_1 из теоремы 3, содержащая x , $\lambda = a_1\omega_1 + a_2\omega_2$ – вес группы Γ . Если $a_1 + 2a_2 + 3 \leq p$, то $M(\lambda)|A$ – тилтинг-модуль.

В доказательстве леммы 7 применяется индукция по $a_1 + a_2$, существенно используются лемма 6 и свойства тензорных произведений и прямых слагаемых тилтинг-модулей.

Л е м м а 8. Пусть Γ – полупростая алгебраическая группа над K , $H \subset \Gamma$, $z \in H$. Предположим, что N – прямое слагаемое ограничения Γ -модуля U на H . Тогда $J_N(z) \subset J_U(z)$. В частности, если ограничение $U|H$ вполне приводимо, то $J_M(z) \subset J_U(z)$ для любого композиционного фактора M H -модуля U .

Последнее утверждение леммы 8 вытекает из [11, следствие 8].

Л е м м а 9 [12, леммы 1.2, 1.3]. При $0 \leq c < p$ модуль $T(c) \cong V(c) \cong M(c)$.

Пусть $p \leq c < 2p - 1$. Положим $c = r + p$. Тогда максимальный подмодуль M модуля $V(c)$ изоморфен $M(p - r - 2)$. В модуле $T(c)$ имеется фильтрация

$T(c) = M_1 \supset M_2 \supset M_3 \supset M_4 = 0$ с $M_1/M_2 \cong M_3 \cong M(p-r-2)$ и $M_2/M_3 \cong M(r+p)$;
 $\dim T(c) = 2p$. В этом случае модуль $T(c)$ проективен для групп $A_1(p)$.

Общая схема доказательства теоремы 1. Доказательство теоремы 1 основано на построении набора прямых слагаемых с определенными свойствами в ограничениях рассматриваемого модуля на подсистемные подгруппы типа C_2 и подгруппы типа A_1 , содержащие рассматриваемые унитарные элементы. Эти слагаемые оказываются тилтинг-модулями с не слишком большими относительно характеристики старшими весами. Существенно используются результаты А. А. Осинской [9] (см. теорему 5) о блочной структуре образов регулярных унитарных элементов в неприводимых представлениях группы $C_2(\mathbb{C})$ и информация о строении тилтинг-модулей группы типа A_1 с весами, не превосходящими $2p-2$ (лемма 9).

Далее φ – неприводимое представление со старшим весом $\omega(\varphi) = a_1\omega_1 + \dots + a_n\omega_n$, удовлетворяющим условиям теоремы 1; M – неприводимый G -модуль, где реализуется представление φ ; $G_1 = G(n-1, n)$; x – регулярный унитарный элемент подгруппы G_1 . Известно, что регулярные унитарные элементы произвольных подсистемных подгрупп типа C_2 сопряжены с x . При доказательстве теоремы 1 мы фактически показываем, что $\varphi(y)$ имеет блок определенного размера для такого элемента y .

В доказательстве отдельно рассматриваются случаи, когда $S = 3a_1 + 4a_2 + \dots + 4a_n < p$ и $S \geq p$.

1. Пусть $S < p$, A – подгруппа из теоремы 3, содержащая x . Тогда в силу теоремы 3 и леммы 2 $M|A$ – вполне приводимый модуль с p -ограниченными неприводимыми компонентами. При доказательстве будем использовать лемму 8 без дополнительных пояснений. В силу теоремы 3 $J_M(x) \subset N_{S+1}$. Предположим, что $\omega \neq a_1\omega_1 + a_n\omega_n$.

Положим $\mu_1 = a_1\omega_1 + (a_2 + \dots + a_n)\omega_2$, $\mu_2 = (a_1 + 1)\omega_1 + (a_2 + \dots + a_n - 1)\omega_2$. Покажем, что $M|G_1$ имеет композиционные факторы $M_1 = M(\mu_1)$ и $M_2 = M(\mu_2)$.

Положим $H_1 = G(\alpha_1, 2\varepsilon_2)$. Выберем минимальный индекс $j > 1$ с $a_j \neq 0$. В силу нашего предположения $j < n$. Положим $\alpha = \alpha_2 + \dots + \alpha_j$, $\beta = 2\varepsilon_{j+1}$, $H_2 = G(\alpha, \beta)$. Ясно, что $\omega_{H_1}(v) = \mu_1$. Пусть $m = v(1, j, a_j - 1)$. В силу леммы 1 подгруппы \mathcal{X}_i с $2 \leq i \leq n$ сохраняют m . Тогда из известных формул коммутации в группе G следует, что \mathcal{X}_α тоже сохраняет m . Ясно, что и подгруппа \mathcal{X}_β сохраняет m . Заметим, что $\omega_{H_2}(m) = \mu_2$. Легко видеть, что v и m порождают H_1 - и H_2 -модули со старшими весами $\omega_{H_1}(v)$ и $\omega_{H_2}(m)$ соответственно. Отсюда следует, что $M|H_i$ имеет композиционный фактор, изоморфный M_i , $i = 1, 2$.

Так как подгруппы H_1 и H_2 сопряжены с G_1 , то ограничение $M|G_1$ тоже имеет такие факторы. Ввиду леммы 8 $J_{M_i}(x) \subset J_M(x)$.

Из леммы 3 следует неприводимость модулей $V(\mu_i)$, $i = 1, 2$. Поэтому в силу леммы 5 множества $J_{M_i}(x)$ такие же, как для аналогичных элемента и модулей в нулевой характеристике. Они описываются теоремой 5.

Если μ_1 и μ_2 не являются исключительными весами из таблицы теоремы 5, то $J_{M_1}(x) = \{a \mid a \equiv a_1 + 1 \pmod{2}, a \leq S + 1\}$, $J_{M_2}(x) = \{a \mid a \equiv a_1 \pmod{2}, a \leq S\}$. Поэтому $J_M(x) = N_{S+1}$.

Затем рассматриваются случаи, когда μ_1 или μ_2 – исключительный вес из таблицы или $\omega = a_1\omega_1 + a_n\omega_n$, они требуют специального анализа.

2. Пусть $S \geq p$. Выберем минимальное i такое, что $3a_i + 4a_{i+1} + \dots + 4a_n < p$. Ясно, что $i > 1$. Положим $\Gamma = G(i, i+1, \dots, n)$. Пусть $A \subseteq G_1$ – подгруппа из теоремы 3, содержащая x , N – Γ -модуль, порожденный ненулевым вектором старшего веса. Ясно, что $\omega(N) = \omega|\Gamma = a_i\omega_1 + a_{i+1}\omega_2 + \dots + a_n\omega_{n-i+1}$. В силу теоремы 2 N – неприводимый Γ -модуль, являющийся прямым слагаемым модуля $M|\Gamma$.

Ввиду леммы 8 $J_N(x) \subset J_M(x)$. При $i < n-1$ определяем множество $J_N(x)$, рассуждая, как в случае 1. При $i = n-1$ воспользуемся леммой 5. Для поиска других чисел из множества $J_M(x)$ используются следующие соображения. В Γ -модуле M построим несколько прямых слагаемых N_j таких, что все композиционные факторы ограничений $N_j|G_1$ удовлетворяют условиям леммы 3, а старшие веса композиционных факторов ограничений $N_j|A$ не больше $2p-2$. В силу леммы 4 N_j – вполне приводимый G_1 -модуль. Теперь из леммы 8 следует, что $J_F(x) \subset J_M(x)$ для любого композиционного фактора F G_1 -модуля N_j . Ввиду леммы 7 $F|A$ – тилтинг-модуль. Заметим, что это сумма неразложимых тилтинг-модулей $T(\lambda)$ с $\lambda \leq 2p-2$. Из леммы 3 следует, что все

размерности весовых подпространств модуля F такие же, как у неприводимого модуля в характеристике 0 с тем же старшим весом, и могут быть вычислены по известным формулам. Поэтому, используя лемму 9, удается доказать существование в модулях $F|A$ прямых слагаемых, изоморфных p -ограниченным неприводимым A -модулям с определенными старшими весами. Из наличия такого A -модуля со старшим весом m следует, что $m + 1 \in J_F(x) \subset J_M(x)$.

При анализе представлений из пунктов 2i и 2ii теоремы 1 приходится доказывать отсутствие некоторых прямых слагаемых в ограничениях неприводимых G_1 -модулей вида $M(a\omega_1)$ на подгруппу A при произвольных $a < p$. При этом рассматриваются тилтинг-модули $T(\lambda)$ для группы A с $\lambda \leq 3p - 3$.

Заметим, что при $p < 5$ порядок регулярного унитарного элемента из подсистемной подгруппы типа C_2 больше p . Случай, когда $p = 5$ или 7, требует специального анализа. В этой ситуации у группы $C_2(K)$ мало неприводимых модулей, ограничения которых на A – прямые суммы p -ограниченных модулей. Этот случай будет исследован позже.

Заключение. Как правило, образы регулярных унитарных элементов из подсистемных подгрупп типа C_2 в рассматриваемых в сообщении представлениях имеют блоки Жордана всех априори возможных размерностей.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Конвергенция» (2011–2015) и частично поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект Ф14-043).

Список использованной литературы

1. *Осиновская, А. А.* Унитарные элементы из подсистемных подгрупп типа A_3 в представлениях специальной линейной группы / А. А. Осиновская, И. Д. Супруненко // Докл. НАН Беларуси. – 2012. – Т. 56, № 1. – С. 36–42.
2. *Бурбаки, Н.* Группы и алгебры Ли. гл. VII–VIII / Н. Бурбаки. – М.: Мир, 1978. – 342 с.
3. *Стейнберг, Р.* Лекции о группах Шевалле / Р. Стейнберг. – М.: Мир, 1975. – 262 с.
4. *Smith, S.* Irreducible modules and parabolic subgroups / S. Smith // J. Algebra. – 1982. – Vol. 75. – P. 286–289.
5. *Suprunenko, I. D.* The minimal polynomials of unipotent elements in irreducible representations of the classical groups in odd characteristic / I. D. Suprunenko // Memoirs Amer. Math. Soc. – 2009. – Vol. 200, N 939. – 154 p.
6. *Супруненко, И. Д.* Минимальные полиномы элементов порядка p в неприводимых представлениях групп Шевалле над полями характеристики p / И. Д. Супруненко // Вопр. алгебры и логики. Тр. Ин-та математики СО РАН. – Новосибирск, 1996. – Т. 30. – С. 126–163.
7. *Желобенко, Д. П.* Классические группы. Спектральный анализ конечномерных представлений / Д. П. Желобенко // Успехи матем. наук. – 1962. – Т. 17, № 1. – С. 27–120.
8. *Супруненко, И. Д.* О блочной структуре регулярных унитарных элементов из подсистемных подгрупп типа $A_1 \times A_2$ в представлениях специальной линейной группы / И. Д. Супруненко // Зап. науч. семин. ПОМИ. – 2011. – Т. 388. – С. 247–269.
9. *Osinovskaya, A. A.* Nilpotent elements in irreducible representations of simple Lie algebras of small rank / A. A. Osinovskaya. – Minsk, 1999. – 31 p. – (Preprint: National Academy of Sciences of Belarus. Institute of Mathematics. – Vol. 554, N 5).
10. *Velichko, M. V.* On the behaviour of the root elements in irreducible representations of simple algebraic groups / M. V. Velichko // Тр. Ин-та математики. – 2005. – Т. 13, № 2. – С. 116–121.
11. *Величко, М. В.* Малые квадратичные элементы в представлениях специальной линейной группы с большими старшими весами / М. В. Величко, И. Д. Супруненко // Зап. науч. семин. ПОМИ. – 2007. – Т. 343. – С. 84–120.
12. *Seitz, G. M.* Unipotent elements, tilting modules, and saturation / G. M. Seitz // Invent. Math. – 2000. – Vol. 141, N 3. – P. 467–502.

Поступило в редакцию 12.08.2015

УДК 517.518.126

М. Л. ГОЛЬДМАН¹, П. П. ЗАБРЕЙКО²**ТЕОРЕМЫ ОБ ИНТЕГРИРУЕМОСТИ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ФУНКЦИЙ
ДЛЯ ИНТЕГРАЛА КУРЦВЕЙЛЯ–ХЕНСТОКА***(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)*¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
seulydia@yandex.ru²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
zabreiko@mail.ru

В сообщении изучается вопрос об интегрируемости произведения функций для интегралов Курцвейля–Хенстока. Классическим утверждением здесь является теорема об интегрируемости произведения интегрируемой функции и функции ограниченной вариации. Приводятся несколько более общих утверждений для функций, одна из которых имеет первообразную, удовлетворяющую обычному или обобщенному условию Гельдера с показателем α или модулем ϕ , а вторая – сама удовлетворяет обычному или обобщенному условию Гельдера, соответственно с показателем β или модулем ψ , причем $\alpha + \beta > 1$ или функция $t^{-2}\phi(t)\psi(t)$ интегрируема в окрестности нуля. Аналогичные утверждения установлены и для функций с ограниченными вариациями в смысле Винера, Янга, Уотермана и Шрама.

Ключевые слова: интегралы Римана, Лебега, Курцвейля–Хенстока; интеграл Римана–Стилтьеса; функции ограниченной вариации; обобщенные вариации функций.

M. L. GOLDMAN¹, P. P. ZABREIKO²**KURZWEIL–HENSTOCK INTEGRABILITY OF THE PRODUCT OF INTEGRABLE FUNCTIONS**¹Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia
seulydia@yandex.ru²Belarussian State University, Minsk, Belarus
zabreiko@mail.ru

The article deals with the problem of integrability of the product of integrable functions in the Kurzweil–Henstock sense. The classical theorem states here that the product of an integrable function and a function of bounded variation is also integrable. In the article it is proved that the product of a function with the primitive satisfying the Hölder condition with the exponent α or with the module ϕ and a function satisfying the Hölder condition with the exponent β or with the module ψ such that $\alpha + \beta > 1$ or $t^{-2}\phi(t)\psi(t)$ is integrable. Similar results for functions with generalized (Winer, Young, Waterman, Schramm) bounded variations are stated.

Keywords: Riemann, Lebesgue, Kurzweil–Henstock integrals, Riemann–Stieltjes integral, functions of bounded variation, generalized variations of functions.

Вопрос об интегрируемости произведения двух интегрируемых функций на отрезке $[a, b]$ естественным образом зависит от того понятия интеграла, при помощи которого определяется класс интегрируемых функций. Для интеграла Римана произведение двух интегрируемых функций оказывается всегда интегрируемой функцией. Для интеграла Лебега ситуация резко усложняется. Самым простым здесь утверждением является теорема об интегрируемости произведения двух функций, если одна из них интегрируема, а вторая измерима и ограничена. Более сложным является классическая теорема Ф. Рисса, которая утверждает интегрируемость произведения двух функций, если первая из них принадлежит пространству L_p , а вторая – пространству L_q , где числа p и q удовлетворяют соотношениям $1 \leq p, q \leq \infty, 1/p + 1/q = 1$; это утверждение в некотором смысле не улучшаемо: если функция f такова, что функция fg интегрируема для любой функции $g \in L_q$, то $f \in L_p$. Аналоги теоремы Рисса известны для пар функций из двойственных

друг другу пространств Орлича и, вообще, для двойственных друг другу пар идеальных пространств. Для интеграла Курцвейля–Хенстока классическим результатом является теорема об интегрируемости произведения двух функций, одна из которых интегрируема, а вторая является функцией ограниченной вариации (утверждение об интегрируемости произведения интегрируемой и ограниченной функций очевидным образом неверно).

Цель работы – установить следующее простое утверждение: если функция f интегрируема по Курцвейлю–Хенстоку и ее первообразная удовлетворяет условию Гельдера с показателем α , функция g удовлетворяет условию Гельдера с показателем β , и $\alpha + \beta > 1$, то функция fg также интегрируема. Устанавливаются также и некоторые обобщения этого утверждения.

1. Напомним определение интеграла Курцвейля–Хенстока [1–3].

Ниже через \mathcal{P} обозначаются так называемые перроновские разбиения отрезка $[a, b]$, т. е. совокупности пар $\{([x_{\sigma-1}, x_{\sigma}], \xi_{\sigma}) : \sigma = 1, \dots, s\}$, такие, что

$$a = x_0 < x_1 < \dots < x_s = b, \quad x_{\sigma-1} \leq \xi_{\sigma} \leq x_{\sigma}, \quad \sigma = 1, \dots, s.$$

Пусть теперь $\delta(\cdot)$ – произвольная положительная функция, определенная на отрезке $[a, b]$ (ниже такие функции называются *калибрами* на $[a, b]$). Разбиение \mathcal{P} будем называть $\delta(\cdot)$ -тонким, если справедливы включения

$$[x_{\sigma-1}, x_{\sigma}] \subset (\xi_{\sigma} - \delta(\xi_{\sigma}), \xi_{\sigma} + \delta(\xi_{\sigma})), \quad \sigma = 1, \dots, s.$$

Для любого калибра $\delta(\cdot)$ существуют (лемма Кузена) $\delta(\cdot)$ -тонкие разбиения. Тот факт, что разбиение \mathcal{P} является $\delta(\cdot)$ -тонким, записывается в виде $\mathcal{P} \prec \delta(\cdot)$.

Для любой функции $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ перроновское разбиение $\mathcal{P} = \{([x_{\sigma-1}, x_{\sigma}], \xi_{\sigma}) : \sigma = 1, \dots, s\}$ определяет интегральную сумму Римана

$$S(f, \mathcal{P}) = \sum_{\sigma=1}^s f(\xi_{\sigma})(x_{\sigma} - x_{\sigma-1}).$$

Число I называется *интегралом Курцвейля–Хенстока* от функции f на $[a, b]$, если для любого $\varepsilon > 0$ существует такой калибр $\delta_{\varepsilon}(\cdot)$, что

$$|I - S(f, \mathcal{P})| < \varepsilon$$

для любого $\delta_{\varepsilon}(\cdot)$ -тонкого разбиения \mathcal{P} . Как обычно, интеграл от функции f по отрезку $[a, b]$ обозначается

$$\int_a^b f(x) dx \quad \text{или} \quad (\mathcal{KH}) \int_a^b f(x) dx.$$

Как известно, интеграл Курцвейля–Хенстока **определяется однозначно**; для него справедливы обычные свойства линейности, аддитивности, теоремы о неравенствах и теоремы о среднем. Более того, для него справедливы те же теоремы о предельном переходе, что и для интеграла Лебега (лемма Беппо Леви, лемма Фату, теорема Лебега и др.). Интеграл Курцвейля–Хенстока с переменным верхним пределом от функции f является непрерывной (но не обязательно абсолютно непрерывной) функцией, производная которой существует почти всюду на $[a, b]$ и почти всюду совпадает с f .

Класс интегрируемых по Курцвейлю–Хенстоку функций содержит функции, интегрируемые по Риману и Лебегу как в собственном, так и несобственном смыслах. Интегрируемая по Курцвейлю–Хенстоку функция f оказывается интегрируемой по Лебегу (в собственном смысле) в том и только том случае, когда она интегрируема по Курцвейлю–Хенстоку вместе с функцией $|f|$. Среди интегрируемых по Курцвейлю–Хенстоку функций **содержатся все производные дифференцируемых функций**, и, более того, для этой производной справедлива формула Ньютона–Лейбница (т. е. интеграл Курцвейля–Хенстока с переменным верхним пределом от производной с точностью до постоянной восстанавливает исходную функцию).

Ниже термины «интеграл», «интегрируемость», если не оговорено иное, понимаются в смысле Курцвейля–Хенстока.

2. Ниже основную роль играет следующее утверждение, являющееся следствием простой модификации рассуждений, используемых при доказательстве теоремы об интегрируемости произведения интегрируемой функции и функции ограниченной вариации.

Л е м м а. Пусть f – интегрируемая на $[a, b]$ функция, g – ограниченная на $[a, b]$; пусть существует интеграл Стильтьеса

$$S = \int_a^b g(x) dF(x) \quad \left(F(x) = \int_a^x f(t) dt \right). \quad (1)$$

Тогда функция fg также интегрируема на $[a, b]$, причем

$$\int_a^b f(x)g(x)dx = \int_a^b g(x)dF(x).$$

Для доказательства заметим сначала, что при $S = \int_a^b g(x)dF(x)$ (интеграл в смысле Стильтьеса) справедливы очевидные неравенства

$$\begin{aligned} |S - S(fg, \mathcal{P})| &\leq \left| S - \sum_{\sigma=1}^s g(\xi_\sigma) \int_{x_{\sigma-1}}^{x_\sigma} f(t) dt \right| + \\ &\left| \sum_{\sigma=1}^s g(\xi_\sigma) \int_{x_{\sigma-1}}^{x_\sigma} f(t) dt - \sum_{\sigma=1}^s f(\xi_\sigma) g(\xi_\sigma) (x_\sigma - x_{\sigma-1}) \right| \leq \\ &\left| S - \sum_{\sigma=1}^s g(\xi_\sigma) \int_{x_{\sigma-1}}^{x_\sigma} f(t) dt \right| + N \sum_{\sigma=1}^s \left| \int_{x_{\sigma-1}}^{x_\sigma} f(t) dt - f(\xi_\sigma) (x_\sigma - x_{\sigma-1}) \right|, \end{aligned}$$

где $N = \sup_{x \in [a, b]} |g(x)|$. Пусть теперь задано $\varepsilon > 0$ и $\delta > 0$ – такое положительное число, что первое слагаемое в последней строке выписанной цепочки неравенств меньше ε (такое δ существует в силу существования интеграла Стильтьеса (1)). Выберем теперь такой калибр $\delta_\varepsilon(\cdot)$, чтобы выполнялось неравенство

$$\left| \int_a^b f(x) dx - \sum_{\sigma=1}^s f(\xi_\sigma) (x_\sigma - x_{\sigma-1}) \right| \leq \varepsilon;$$

при этом без ограничения общности можно считать, что $\delta_\varepsilon(x) \leq \delta$ при всех $x \in [a, b]$. Тогда, в силу леммы Сакса–Хенстока выполняется и неравенство

$$\sum_{\sigma=1}^s \left| \int_{x_{\sigma-1}}^{x_\sigma} f(t) dt - f(\xi_\sigma) (x_\sigma - x_{\sigma-1}) \right| \leq 2\varepsilon,$$

откуда вытекает, что

$$|S - S(fg, \mathcal{P})| \leq (2N + 1)\varepsilon$$

для любого $\delta_\varepsilon(\cdot)$ -тонкого разбиения \mathcal{P} . Тем самым, лемма доказана.

3. Теорема об интегрируемости произведения интегрируемой функции и функции ограниченной вариации очевидным образом вытекает из леммы. Однако эта лемма содержит и другие утверждения.

Т е о р е м а 1. Пусть f – интегрируемая функция и ее первообразная F удовлетворяет условию Гельдера с показателем α . Пусть далее g – функция, удовлетворяющая условию Гельдера с показателем β . Тогда при $\alpha + \beta > 1$ функция fg также интегрируема.

Теорема 1 вытекает непосредственно из леммы и известной теоремы Кондураря [4] о существовании интеграла Стильтьеса в случае, когда функции f и g удовлетворяют условиям Гельдера соответственно с показателями α и β и выполняется неравенство $\alpha + \beta > 1$. Напомним, что удовлетворяющие условию Гельдера функции не обязательно имеют ограниченную вариацию даже в случае их дифференцируемости, поэтому утверждение теоремы 1 не содержится в теореме о произведении интегрируемой функции и функции с ограниченной вариацией. Простейшим примером функции, удовлетворяющей условию Гельдера с показателем $1/2$ и не являющейся функцией ограниченной вариации, является (см., напр., [5]) функция

$$h(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\sqrt{n}} \sqrt{\left(x - \frac{n-1}{n}\right)_+}, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad z_+ = \max\{0, z\}. \quad (2)$$

Действительно, каждый из корней $h_n(x) = \sqrt{\left(x - \frac{n-1}{n}\right)_+}$ является монотонно возрастающей и дифференцируемой при $x \neq (n-1)/n$ функцией с приращением $1/\sqrt{n}$ на $[0, 1]$. По признаку Лейбница

ряд в правой части равенства (2) сходится к дифференцируемой, исключая точки $(n-1)/n$, $n=1, 2, \dots$, функции $h(x)$. Эта функция, очевидно, удовлетворяет неравенствам

$$(h_1(x+k) - h_1(x)) - (h_2(x+k) - h_2(x)) \leq h(x+k) - h(x) \leq h_1(x+k) - h_1(x),$$

откуда следует, что она удовлетворяет условию Гельдера с показателем $1/2$. Из интегрируемости по Курцвейлю–Хенстоку производных вытекает, что эта функция является первообразной для функции $h'(x)$. Однако она не является абсолютно непрерывной.

Применение теорем Янга [6–8] (см. также [9]), более общих чем теорема Кондураря, приводит к следующему утверждению.

Т е о р е м а 2. Пусть f – интегрируемая функция и ее первообразная F удовлетворяет условию

$$|F(x') - F(x'')| \leq \phi(|x' - x''|), \quad a \leq x', x'' \leq b.$$

Пусть далее g – функция, удовлетворяющая условию

$$|g(x') - g(x'')| \leq \psi(|x' - x''|), \quad a \leq x', x'' \leq b.$$

Тогда при

$$\int_0^\delta \frac{\phi(t)\psi(t)}{t^2} dt < \infty, \quad \delta > 0,$$

функция fg также интегрируема.

4. В теоремах 1, 2 функции f и g непрерывны. Теоремы Янга [6–9] позволяют доказать и теоремы об интегрируемости произведения функций для случая, когда обе функции f и g разрывны, но общих точек разрыва не имеют. Напомним, что функция $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ принадлежит пространству Винера W_p ($0 < p < \infty$), если

$$\varpi_p(f)^p = \sup \sum_{\sigma=1}^s |f(x_\sigma) - f(x_{\sigma-1})|^p < \infty;$$

здесь, как обычно, точная верхняя граница берется по всевозможным разбиениям отрезка $[a, b]$ на части: $a = x_0 < x_1 < \dots < x_s = b$. Величина $\varpi_p(f)$ ($1 \leq p < \infty$) оказывается полунормой на W_p ; при $0 < p < 1$ величина $\varpi_p(f)$ является лишь квазиполунормой. Ядро $\varpi_p(f)$ совпадает с пространством констант. Соответствующее фактор-пространство W_p является полным пространством (банаховым при $1 \leq p < \infty$ и квазибанаховым при $0 < p < 1$).

Т е о р е м а 3. Пусть f – интегрируемая функция и для ее первообразной справедливо включение $F \in W_p$. Пусть далее $g \in W_q$. Тогда при

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} > 1,$$

функция fg также интегрируема.

Теорема 3 является обобщением теоремы 1. Теорема 2 также допускает аналогичное обобщение. Напомним, что функцией Янга называется произвольная непрерывная выпуклая функция $\phi: [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$, для которой $\phi(0) = 0$ и $\phi(t) > 0$ при $t > 0$. Для каждой функции Янга ϕ можно на пространстве функций $[a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ ввести ϕ -вариацию

$$\text{Var}_\phi(f; [a, b]) = \sup \sum_{\sigma=1}^s \phi^{-1}(|f(x_\sigma) - f(x_{\sigma-1})|),$$

где точная верхняя граница берется снова по всевозможным разбиениям отрезка $[a, b]$ на части: $a = x_0 < x_1 < \dots < x_s = b$. Величина $\varpi_\phi(f)$ по принятой в настоящее время терминологии является полумодуляром (с ядром, совпадающим с пространством констант). Совокупность $W_\phi([a, b])$ функций $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, для каждой из которых при некотором $\lambda \in (0, \infty)$ справедливо неравенство $\text{Var}_\phi(\lambda f, [a, b]) \leq 1$ является банаховым пространством с нормой $\|f\|_{W_\phi([a, b])} = \sup \{\lambda : \text{Var}_\phi(\lambda f, [a, b]) \leq 1\}$.

Т е о р е м а 4. Пусть f – интегрируемая функция и для ее первообразной справедливо включение $F \in W_\phi$. Пусть далее $g \in W_\psi$. Тогда при

$$\int_0^\delta \frac{\phi(t)\psi(t)}{t^2} dt < \infty, \quad \delta > 0,$$

функция fg также интегрируема.

5. В работе [10] (см. также [5]) были получены существенно более общие условия существования интеграла Римана–Стилтьеса. Пусть $\Lambda = (\lambda_k)$ – убывающая к нулю последовательность, для которой $\sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k = \infty$. Λ -вариацией Уотермана функции $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ назовем число

$$\text{Var}_\Lambda(f; [a, b]) = \sup \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k |f(b_k) - f(a_k)| : \{[a_k, b_k]\} \subset \mathfrak{P}([a, b]) \right\};$$

здесь $\mathfrak{P}([a, b])$ – семейство всех систем неналегающих друг на друга отрезков $[a_k, b_k]$ ($k = 1, 2, \dots$), объединение которых совпадает с отрезком $[a, b]$. Функционал $\text{Var}_\Lambda(\cdot; [a, b])$ является полунормой на пространстве $\Lambda BV([a, b])$ функций $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, для которых $\text{Var}_\Lambda(f; [a, b]) < \infty$; ядром этой полунормы являются функции-константы. Множество функций $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ с ограниченной Λ -вариацией Уотермана является линейным пространством и обычно обозначается через $\Lambda BV([a, b])$. Основные свойства функций с ограниченной Λ -вариацией Уотермана и соответствующего пространства можно найти в [5].

В [5] установлено следующее утверждение: если $f \in \Lambda BV([a, b])$, $g \in MBV([a, b])$, g – непрерывна, и

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2 \lambda_k \mu_k} < \infty, \quad (3)$$

то существует интеграл Римана–Стилтьеса $\int_a^b f(x) dg(x)$.

Из этого утверждения немедленно вытекает ^a

Т е о р е м а 5. Пусть f – интегрируемая функция и для ее первообразной F справедливо включение $F \in \Lambda BV([a, b])$. Пусть далее $g \in MBV([a, b])$. Тогда при выполнении неравенства (3) функция fg также интегрируема.

6. Еще более общая теорема о существовании интеграла Римана–Стилтьеса была получена в работе [10] (см. также [5]). Пусть $\Phi = (\phi_k)$ – убывающая к нулю последовательность функций Янга $\phi_k : [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$, для которой

$$\sum_{k=1}^{\infty} \phi_k(t) = \infty \quad (0 < t < \infty).$$

Для каждой такой последовательности Φ на пространстве функций $[a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ определен функционал

$$\text{Var}_\Phi(f; [a, b]) = \sup \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \phi_k(|f(b_k) - f(a_k)|) : \{[a_k, b_k]\} \subset \mathfrak{P}([a, b]) \right\}$$

(здесь $\mathfrak{P}([a, b])$ – семейство всех систем неналегающих друг на друга отрезков $[a_k, b_k]$ ($k = 1, 2, \dots$), объединение которых совпадает с отрезком $[a, b]$). Число $\text{Var}_\Phi(f; [a, b])$ называется Φ -вариацией функции $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, а функции $\phi : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, для которых $\text{Var}_\phi(f; [a, b]) < \infty$ называются функциями с ограниченной Φ -вариацией Шрамма. Совокупность $\Phi BV([a, b])$ функций $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, для каждой из которых при некотором $\lambda \in (0, \infty)$ справедливо неравенство $\text{Var}_\Phi(\lambda f, [a, b]) \leq 1$ является банаховым пространством с нормой $\|f\|_{\Phi([a, b])} = \sup \{\lambda : \text{Var}_\Phi(\lambda f, [a, b]) \leq 1\}$. Основные свойства функций с ограниченной Φ -вариацией Шрамма и соответствующих пространств можно найти в [5].

В [5] установлено следующее утверждение: если $f \in \Phi BV([a, b])$, $g \in \Psi BV([a, b])$, g – непрерывна, и

$$\sum_{k=1}^{\infty} \phi_k^{-1}\left(\frac{1}{k}\right) \psi_k^{-1}\left(\frac{1}{k}\right) < \infty, \quad (4)$$

то существует интеграл Римана–Стилтьеса $\int_a^b f(x) dg(x)$.

Из этого утверждения немедленно вытекает

Т е о р е м а 6. Пусть f – интегрируемая функция и для ее первообразной F справедливо включение $F \in \Phi BV([a, b])$. Пусть далее $g \in \Psi BV([a, b])$. Тогда при выполнении неравенства (4) функция fg также интегрируема.

Исследование первого автора проведено при поддержке государственной программы Министерства образования и науки Российской Федерации в области научных исследований (проект № 1.333.2014/К), а также частично поддержано РФФИ (проекты 15-01-02732 и 14-01-00684).

Список использованной литературы

1. Лукомский, С. Ф. Интегральное исчисление (функции одной переменной) / С. Ф. Лукомский. – Саратов: Из-во Саратовского ун-та, 2005. – 144 с.
2. Лукашенко, Т. П. Обобщенные интегралы / Т. П. Лукашенко, В. А. Скворцов, А. П. Солодов. – Москва: URSS (ЛИБРОКОМ), 2009; 2011. – 275 с.
3. Bartle, R. G. A Modern Theory of Integration (Graduate Studies in Mathematics, 32) / R. G. Bartle. – American Mathematical Society, 2001. – 458 p.
4. Кондурарь, В. Т. Sur l'integrale de Stieltjes / В. Т. Кондурарь // Матем. сб. – 1937. – Т. 2, № 44. – С. 361–366.
5. Appell, J. Bounded Variation and Around / J. Appell, J. Banaš, N. Merentes. – Berlin, 2014.
6. Young, L. G. An inequality of the Hölder type connected with Stieltjes integration / L. G. Young // Acta Math. – 1936. – Vol. 67. – P. 251–282.
7. Young, L. G. Inequalities connected with p-th power variation in the Wiener sense and with integrated Lipschitz conditions... / L. G. Young // Proc. London Math. Soc. – 1937. – Vol. 2, N 43. – P. 449–467.
8. Lesniewicz, R. On generalized variations / R. Lesniewicz, W. Orlicz // Studia Math. – 1973. – Vol. 45. – P. 71–109.
9. Леви, П. Конкретные проблемы функционального анализа / П. Леви. – Москва: Наука, 1967. – 510 с.
10. Schramm, M. Functions of Φ -bounded variation and Riemann–Stieltjes integration / M. Schramm // Trans. Amer. Math. Soc. – 1985. – Vol. 287, N 1. – P. 49–63.

Поступило в редакцию 26.08.2015

УДК 517.926.4

Е. А. БАРАБАНОВ, А. С. ВОЙДЕЛЕВИЧ

СПЕКТРЫ ВЕРХНИХ ЧАСТОТ СЕРГЕЕВА НУЛЕЙ И ЗНАКОВ
ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком Н. А. Изобовым)

Институт математики НАН Беларуси, Минск, Беларусь
bar@im.bas-net.by; voidelovich@gmail.com

Доказано, что спектры верхних характеристических частот нулей и знаков (называемых также верхними частотами Сергеева) линейного дифференциального уравнения порядка выше двух являются суслинскими множествами неотрицательной полуоси расширенной числовой прямой. В предположении, что спектры содержат точку нуль, получено обращение этого утверждения. Доказано также, что верхние частоты Сергеева нулей и знаков, рассматриваемые как функции начального вектора решения, являются функциями третьего и второго бэровских классов соответственно.

Ключевые слова: линейное дифференциальное уравнение, верхняя характеристическая частота нулей, верхняя характеристическая частота знаков, классы Бэра.

E. A. BARABANOV, A. S. VAIDZELEVICH

SPECTRA OF THE UPPER SERGEEV FREQUENCIES OF ZEROS AND SIGNS
OF LINEAR DIFFERENTIAL EQUATIONSInstitute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
bar@im.bas-net.by; voidelovich@gmail.com

It is proved that the spectra of the upper characteristic frequency of zeros and the frequency of signs (also called as the upper Sergeev frequencies) of the linear differential equations are the Suslin sets of the nonnegative semi-axis of the extended number straight line. The inverse claim is obtained under the assumption that the spectra contain zero. It is also proved that the upper Sergeev frequency of zeros and the frequency of signs, considered as the functions of initial values, are the functions of the third and second Baire classes, respectively.

Keywords: linear differential equation, upper characteristic frequency of zeros, upper characteristic frequency of signs, Baire classes.

Введение и постановка задачи. Рассмотрим линейное дифференциальное уравнение n -ого порядка ($n \in \mathbb{N}$)

$$y^{(n)} + a_1(t)y^{(n-1)} + \dots + a_{n-1}(t)y' + a_n(t)y = 0, \quad t \in \mathbb{R}_+ \stackrel{\text{def}}{=} [0, +\infty), \quad (1)$$

с непрерывными коэффициентами $a_i(\cdot): \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$, $i = \overline{1, n}$. Будем отождествлять уравнение (1) и его строку $a = a(\cdot) = (a_1(\cdot), \dots, a_n(\cdot))$ коэффициентов и в силу этого обозначать уравнение (1) также через a . Множество всех решений (продолженных на $[0, +\infty)$) уравнения a обозначим через $S(a)$, а через $S^*(a)$ – множество его ненулевых решений. Класс всех уравнений (1) обозначим через \mathcal{E}^n и вследствие указанного отождествления будем писать $a \in \mathcal{E}^n$.

Говорят, что в точке $t > 0$ происходит смена знака функции $y(\cdot): \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$, если в любой окрестности этой точки функция $y(\cdot)$ принимает как отрицательные, так и положительные значения. Через $v^0(y(\cdot); \alpha, \beta)$ обозначим число нулей, а через $v^-(y(\cdot); \alpha, \beta)$ – число смен знака функции $y(\cdot): \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$ на полуинтервале $(\alpha, \beta] \subset \mathbb{R}_+$ (если число нулей или число точек смен знака

функции $y(\cdot)$ на промежутке $(\alpha, \beta]$ бесконечно, то соответствующие величины считаем равными $+\infty$; очевидно, что для ненулевого решения $y(\cdot)$ уравнения (1) эти величины конечны).

Следующие определения даны И. Н. Сергеевым [1; 2].

О п р е д е л е н и е 1. *Верхней характеристической частотой нулей и верхней характеристической частотой знаков решения $y(\cdot) \in S^*(a)$ уравнения $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$ называются соответственно величины*

$$\hat{v}^0[y] \stackrel{\text{def}}{=} \overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{t} v^0(y(\cdot); 0, t) \quad \text{и} \quad \hat{v}^- [y] \stackrel{\text{def}}{=} \overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{t} v^-(y(\cdot); 0, t). \quad (2)$$

Далее верхние характеристические частоты нулей и знаков мы называем частотами Сергеева нулей и знаков соответственно.

О п р е д е л е н и е 2. *Спектрами верхних частот Сергеева нулей $\hat{v}^0(S^*(a))$ и знаков $\hat{v}^-(S^*(a))$ уравнения $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$ называются множества, состоящие соответственно из верхних частот Сергеева нулей и знаков ненулевых решений этого уравнения.*

Теория асимптотических характеристик (2) и других родственных им характеристик решений линейных дифференциальных уравнений и систем начата И. Н. Сергеевым работами [1] и [2] и развита в его работе [3]. Ряд результатов о величинах (2) получен также в работах других математиков. Приведем непосредственно примыкающие к настоящей работе и нужные нам результаты о характеристиках (2). Если коэффициенты уравнения (1) ограничены на временной полуоси, то, как доказано в [2], частоты (2) также ограничены (одной и той же постоянной для всех ненулевых решений). Для уравнения с неограниченными коэффициентами величины (2) могут, вообще говоря, на некоторых или всех ненулевых решениях уравнения (1) принимать значение $+\infty$. Как следует из теоремы Штурма и отмечено в [1; 2], спектры верхних частот Сергеева нулей и знаков уравнения порядка не выше второго совпадают и состоят из одного неотрицательного числа; причем для уравнения первого порядка это число равно нулю. Для уравнений высших порядков о строении спектров известно следующее. В [4] доказано, что для произвольных положительных несоизмеримых чисел $\omega_2 > \omega_1$ существует автономное уравнение (1) четвертого порядка, каждый из спектров верхних частот Сергеева нулей и знаков которого совпадает с отрезком $[\omega_1, \omega_2]$. В [5] установлено существование периодического дифференциального уравнения третьего порядка, спектры верхних частот Сергеева нулей и знаков которого содержат невырожденный отрезок. В [6] построены примеры двух дифференциальных уравнений третьего порядка, спектры верхних частот Сергеева нулей и знаков одного из которых совпадают с множеством рациональных чисел отрезка $[0, 1]$, а другого – с объединением множества иррациональных чисел отрезка $[0, 1]$ и числа нуль.

Естественно возникает вопрос, что при каждом $n \geq 3$ представляет собой каждый из спектров верхних частот Сергеева нулей и знаков уравнений $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$. В работе получен «почти полный» ответ на этот вопрос: доказано, что указанные спектры являются суслинскими множествами неотрицательной полуоси $\overline{\mathbb{R}}_+ \stackrel{\text{def}}{=} [0, +\infty]$ расширенной числовой прямой $\overline{\mathbb{R}} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbb{R} \cup \{-\infty, +\infty\}$ (которую мы рассматриваем с естественным порядком и с порядковой топологией), и в предположении принадлежности нуля таким множествам получено обращение этого утверждения для $n = 3$. Доказательство того, что указанные спектры являются суслинскими множествами, получается в работе как следствие устанавливаемого в ней утверждения о принадлежности определяемых ниже функций $\hat{v}^0(\cdot)$ и $\hat{v}^-(\cdot)$ классу бэровских функций.

Основная часть. Для каждого уравнения $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$ асимптотические характеристики (2) задают отображения

$$\hat{v}^0[\cdot]: S^*(a) \rightarrow \overline{\mathbb{R}}_+ \quad \text{и} \quad \hat{v}^-[\cdot]: S^*(a) \rightarrow \overline{\mathbb{R}}_+, \quad (3)$$

действующие соответственно по правилу: $y \mapsto \hat{v}^0[y]$ и $y \mapsto \hat{v}^- [y]$. Вместо отображений (3) удобнее рассматривать соответственно функции $\hat{v}^0(\cdot)$ и $\hat{v}^-(\cdot)$, которые определяются следующим образом. Поскольку между векторным пространством $S(a)$ решений уравнения $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$ и вектор-

ным пространством \mathbb{R}^n имеется естественный изоморфизм $\iota: S(a) \rightarrow \mathbb{R}^n$, действующий по правилу $y(\cdot) \mapsto (y(0), \dot{y}(0), \dots, y^{(n-1)}(0))^T$, то отображения (3) задают функции

$$\hat{v}^0(\cdot) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{v}^0[\cdot] \circ \iota^{-1}: \mathbb{R}_*^n \rightarrow \overline{\mathbb{R}}_+ \text{ и } \hat{v}^-(\cdot) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{v}^-[\cdot] \circ \iota^{-1}: \mathbb{R}_*^n \rightarrow \overline{\mathbb{R}}_+. \quad (4)$$

Обратно, поскольку ι – биекция, функции (4) задают отображения (3). Преимущество функций (4) перед отображениями (3) состоит в том, что для всех уравнений из $\tilde{\mathcal{E}}^n$ их области определения совпадают. Так как отображения (3) (и функции (4)) постоянны на любом одномерном подпространстве с выколотым нулем, то каждая из функций $\hat{v}^0(\cdot)$ и $\hat{v}^-(\cdot)$ однозначно восстанавливается по ее сужениям (ограничениям) на единичную $(n-1)$ -мерную сферу \mathbb{S}^{n-1} в \mathbb{R}^n с центром в нуле (т. е. $\mathbb{S}^{n-1} \stackrel{\text{def}}{=} \{C = (C_1, \dots, C_n)^T \in \mathbb{R}^n : C_1^2 + \dots + C_n^2 = 1\}$). Сужения функций $\hat{v}^0(\cdot)$ и $\hat{v}^-(\cdot)$ на сферу \mathbb{S}^{n-1} обозначим через $\hat{v}_{\mathbb{S}}^0(\cdot)$ и $\hat{v}_{\mathbb{S}}^-(\cdot)$ соответственно.

Для доказательства теоремы 1 работы нам понадобится доказанная в [2]

Л е м м а 1. *Для уравнения $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$ найдется последовательность $(\theta_k)_{k \in \mathbb{N}} \uparrow +\infty$ положительных действительных чисел, такая, что для любого решения $y(\cdot) \in S_*(a)$ справедливы равенства*

$$\hat{v}^0[y] = \overline{\lim}_{k \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{\theta_k} v^0(y(\cdot); 0, \theta_k) \text{ и } \hat{v}^-[y] = \overline{\lim}_{k \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{\theta_k} v^-(y(\cdot); 0, \theta_k). \quad (5)$$

Более того, в [2] доказано, что этим свойством обладает любая последовательность положительных чисел $(\theta_k)_{k \in \mathbb{N}} \uparrow +\infty$, для которой $\theta_k / \theta_{k+1} \rightarrow 1$ при $k \rightarrow +\infty$, т. е. последовательность, о которой говорится в лемме 1, можно выбрать одной и той же для всех уравнений (1) и их решений.

Для дальнейшего удобно обозначить через $v^*(y(\cdot); \alpha, \beta)$ число смен знака функции $y(\cdot)$ на интервале (α, β) . Очевидно, что замена величины v^- величиной v^* в правой части последнего равенства в (2) не изменяет значение вычисляемого в нем верхнего предела.

Далее при использовании результатов дескриптивной теории функций мы ссылаемся на монографию [7] как наиболее полно содержащую в нужном нам виде необходимые сведения. Хотя в [7] рассматриваются функции со значениями в \mathbb{R} , все результаты и определения справедливы и для функций, как в рассматриваемой нами ситуации, со значениями в \mathbb{R} в силу гомеоморфизма $\ell: \mathbb{R} \rightarrow [-1, 1]$, задаваемого, например, равенствами: $\ell(x) = \frac{2}{\pi} \arctg x$, если $x \in \mathbb{R}$, и $\ell(-\infty) = -1$, $\ell(+\infty) = 1$.

Т е о р е м а 1. *Для любого уравнения $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$ функции $\hat{v}^0(\cdot)$ и $\hat{v}^-(\cdot)$ являются бэровскими. Более того, имеют место включения: $\hat{v}^0(\cdot) \in (*, F_{\sigma\delta})$ и $\hat{v}^-(\cdot) \in (*, G_\delta)$.*

Д о к а з а т е л ь с т в о. Через $\{y_1(\cdot), \dots, y_n(\cdot)\}$ обозначим ту фундаментальную систему решений уравнения $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$, для которой $y_i(\cdot) = e_i$, где e_i – единичный вектор с единицей на i -м месте и нулями на остальных местах, а через $\varphi(\cdot)$ – вектор-функцию $(y_1(\cdot), \dots, y_n(\cdot))^T$. Рассмотрим отображение $y(\cdot, \cdot): \mathbb{R}_+ \times \mathbb{S}^{n-1} \rightarrow \mathbb{R}$, задаваемое равенством $y(t, C) = \langle \varphi(t), C \rangle$, где $\langle \cdot, \cdot \rangle$ – естественное скалярное произведение (т. е. $\langle \varphi(t), C \rangle = \sum_{i=1}^n C_i y_i(t)$, где $C = (C_1, C_2, \dots, C_n)$). Для каждого фиксированного $t > 0$ рассмотрим функции $v_t^0(\cdot), v_t^-(\cdot): \mathbb{S}^{n-1} \rightarrow \mathbb{N}_0 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbb{N} \sqcup \{0\}$, действующие соответственно по правилу $C \mapsto v^0(y(\cdot, C); 0, t)$ и $C \mapsto v^*(y(\cdot, C); 0, t)$. Очевидны равенства

$$\hat{v}_{\mathbb{S}}^0(C) = \overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{t} v_t^0(C) \text{ и } \hat{v}_{\mathbb{S}}^-(C) = \overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{t} v_t^-(C).$$

Для каждого $m \in \mathbb{N}_0$ найдем борелевские типы множеств Лебега $[v_t^0(\cdot) \geq m]$ и $[v_t^-(\cdot) > m]$ функций $v_t^0(\cdot)$ и $v_t^-(\cdot)$ соответственно.

1. Поскольку функция $y(\cdot, \cdot)$ является непрерывной (по совокупности переменных), то для любых неотрицательных $\alpha < \beta$ множество

$$\overline{M}(\alpha, \beta) \stackrel{\text{def}}{=} \{(t, C) \in [\alpha, \beta] \times \mathbb{S}^{n-1} : y(t, C) = 0\}$$

замкнуто в $[\alpha, \beta] \times \mathbb{S}^{n-1}$ как прообраз замкнутого множества (нуля) при непрерывном отображении $y(\cdot, \cdot)$. В частности, поскольку пространство $[\alpha, \beta] \times \mathbb{S}^{n-1}$ как произведение компактных пространств компактно, множество $\overline{M}(\alpha, \beta)$ компактно.

Пусть Pr_2 – проекция на второй сомножитель в произведении $[\alpha, \beta] \times \mathbb{S}^{n-1}$. Тогда множество $\overline{N}(\alpha, \beta) \stackrel{\text{def}}{=} Pr_2 \overline{M}(\alpha, \beta)$ состоит из всех тех векторов $C \in \mathbb{S}^{n-1}$, для каждого из которых найдется $t_C \in [\alpha, \beta]$ (вообще говоря, свое для каждого такого вектора C), при котором $y(t_C, C) = 0$. Поскольку $\overline{M}(\alpha, \beta)$ – компактное множество и проекция Pr_2 – непрерывное отображение, а образ компакта при непрерывном отображении компактен, то $\overline{N}(\alpha, \beta)$ – компактное и, значит, замкнутое в \mathbb{S}^{n-1} множество.

Обозначим множества

$$M(\alpha, \beta) \stackrel{\text{def}}{=} \{(t, C) \in (\alpha, \beta] \times \mathbb{S}^{n-1} : y(t, C) = 0\} \text{ и } N(\alpha, \beta) \stackrel{\text{def}}{=} Pr_2 M(\alpha, \beta).$$

Поскольку очевидны равенства $M(\alpha, \beta) = \bigcup_{k \in \mathbb{N}} \overline{M}(\alpha + k^{-1}, \beta)$ и

$$N(\alpha, \beta) = Pr_2 \left(\bigcup_{k \in \mathbb{N}} \overline{M}(\alpha + k^{-1}, \beta) \right) = \bigcup_{k \in \mathbb{N}} Pr_2 \overline{M}(\alpha + k^{-1}, \beta) = \bigcup_{k \in \mathbb{N}} \overline{N}(\alpha + k^{-1}, \beta),$$

то для любых неотрицательных $\alpha < \beta$ каждое из множеств $M(\alpha, \beta)$ и $N(\alpha, \beta)$ является F_σ -множеством.

2. Обозначим $\mathbb{Q}_t = \mathbb{Q} \cap (0, t)$, где \mathbb{Q} – множество рациональных чисел. Через $\mathbb{Q}_t^{[m-1]}$ обозначим множество всех возрастающих последовательностей длины $m-1$, образованных элементами из \mathbb{Q}_t . Очевидно, что множество $\mathbb{Q}_t^{[m-1]}$ является счетным. Элемент из $\mathbb{Q}_t^{[m-1]}$ обозначим через r , а его члены – через $r_1 < r_2 < \dots < r_{m-1}$. Покажем, что

$$[v_t^0(\cdot) \geq m] = \bigcup_{r \in \mathbb{Q}_t^{[m-1]}} \bigcap_{i=0}^{m-1} N(r_i, r_{i+1}), \text{ где } r_0 = 0, r_m = t. \quad (6)$$

В самом деле, если для некоторого вектора $C \in \mathbb{S}^{n-1}$ функция $y(\cdot, C)$ на полуинтервале $(0, t]$ имеет хотя бы m нулей $z_1 < z_2 < \dots < z_m$, то для любого $i = 0, m-1$ верно включение $C \in N(r_i, r_{i+1})$, где $r_j, j = 1, m-1$, – какое-либо рациональное число, принадлежащее интервалу (z_j, z_{j+1}) , и, как обозначено выше, $r_0 = 0$ и $r_m = t$. Следовательно, $C \in R$, где через R обозначена правая часть формулы (6). Если же для некоторого вектора $C \in \mathbb{S}^{n-1}$ функция $y(\cdot, C)$ на полуинтервале $(0, t]$ имеет менее m нулей, то для любого $r = (r_1, \dots, r_{m-1}) \in \mathbb{Q}_t^{[m-1]}$ найдется $i \in \{0, 1, \dots, m-1\}$, при котором $C \notin N(r_i, r_{i+1})$, где, как и выше, $r_0 = 0$ и $r_m = t$, а значит, для любого $r \in \mathbb{Q}_t^{[m-1]}$ пересечение в (6) не содержит C , и поэтому $C \notin R$.

Поскольку, как показано в п. 1 доказательства, $N(r_i, r_{i+1})$ является F_σ -множеством, то из представления (6) заключаем, что для любого $m \in \mathbb{N}_0 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbb{N} \sqcup \{0\}$ множество Лебега $[v_t^0(\cdot) \geq m]$ является F_σ -множеством. Другими словами, для любого $t > 0$ функция $v_t^0(\cdot)$ принадлежит классу $(*, F_\sigma)$. Этому же классу принадлежит, очевидно, и функция $t^{-1} v_t^0(\cdot)$.

Если при некотором $C \in \mathbb{S}^{n-1}$ у решения $y(\cdot, C)$ уравнения (1) более чем $m \in \mathbb{N}_0$ смен знака на интервале $(0, t)$, то существует такая окрестность $U_C \subset \mathbb{S}^{n-1}$ точки C , что для всех $\tilde{C} \in U_C$ у функции $y(\cdot, \tilde{C})$ также более чем m перемен знака на этом интервале. Следовательно, для любого $m \in \mathbb{N}_0$ множество Лебега $[v_t^-(\cdot) > m]$ является открытым, поэтому для любого $t > 0$ функция $v_t^-(\cdot)$, а вместе с ней и функция $t^{-1} v_t^-(\cdot)$, принадлежат классу $(G, *)$.

3. Пусть последовательность $(\theta_k)_{k \in \mathbb{N}} \uparrow +\infty$ такова, что для любого решения $y(\cdot) \in S_*(a)$ выполнены равенства (5). Так как [7, с. 223] справедливы представления

$$\hat{v}_S^0(C) = \overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{t} v^0(y(\cdot, C); 0, t) = \pi \inf_{m \in \mathbb{N}} \sup \{ \theta_m^{-1} v_{\theta_m}^0(C), \theta_{m+1}^{-1} v_{\theta_{m+1}}^0(C), \dots \},$$

$$\hat{v}_S^-(C) = \overline{\lim}_{t \rightarrow +\infty} \frac{\pi}{t} v^-(y(\cdot, C); 0, t) = \pi \inf_{m \in \mathbb{N}} \sup \{ \theta_m^{-1} v_{\theta_m}^-(C), \theta_{m+1}^{-1} v_{\theta_{m+1}}^-(C), \dots \}$$

и включения $t^{-1} v_t^0(\cdot) \in (*, F_\sigma)$, $t^{-1} v_t^-(\cdot) \in (G, *)$ для любого $t > 0$, то согласно [7, с. 224] получаем: функция $\hat{v}_S^0(\cdot)$, а значит, и функция $\hat{v}_S^-(\cdot)$, принадлежат классу $(*, F_{\sigma\delta})$, в частности, третьему

классу Бэра; функция $\hat{v}_S^-(\cdot)$, а вместе с ней и функция $\hat{v}^-(\cdot)$, принадлежат классу $(*, G_\delta)$, в частности, второму классу Бэра. Теорема доказана.

Поскольку множество значений любой бэровской функции является [7, с. 255] суслинским, то в силу теоремы 1 справедливо

С л е д с т в и е 1. *Спектры верхних частот Сергеева нулей $\hat{v}^0(S*(a))$ и знаков $\hat{v}^-(S*(a))$ уравнения $a \in \tilde{\mathcal{E}}^n$ являются суслинскими множествами неотрицательной полуоси $\overline{\mathbb{R}}_+$.*

Перейдем к доказательству того, что для произвольного суслинского [7, с. 98] множества $\mathcal{A} \subset \overline{\mathbb{R}}_+$, такого, что $0 \in \mathcal{A}$, существует уравнение (1) третьего порядка, спектры верхних частот Сергеева нулей $\hat{v}^0(S*(a))$ и знаков $\hat{v}^-(S*(a))$ которого совпадают с множеством \mathcal{A} . Вначале приведем некоторые определения и докажем ряд вспомогательных утверждений.

Через \mathcal{K} обозначим канторово множество [8, с. 138], т. е.

$$\mathcal{K} = \bigcap_{m=0}^{\infty} \bigcup_{i=1}^{2^m} [\alpha_{m,i}, \beta_{m,i}],$$

где отрезки $[\alpha_{m,i}, \beta_{m,i}]$, $i = 1, 2^m$, (называемые отрезками m -го ранга) определяются индукцией по $m \in \mathbb{N}_0$: отрезок нулевого ранга $[\alpha_{0,1}, \beta_{0,1}] = [0, 1]$, а для $m \in \mathbb{N}$ при всех $i = 1, 2^m$ по определению

$$[\alpha_{m+1, 2i-1}, \beta_{m+1, 2i-1}] = [\alpha_{m,i}, \alpha_{m,i} + 3^{-(m+1)}] \text{ и } [\alpha_{m+1, 2i}, \beta_{m+1, 2i}] = [\beta_{m,i} - 3^{-(m+1)}, \beta_{m,i}]. \quad (7)$$

Через \mathcal{K}_2 обозначим множество точек второго рода [8, с. 141] канторова множества \mathcal{K} . Хорошо известно [8, с. 141–142], что множество \mathcal{K} состоит из тех чисел отрезка $[0, 1]$, одна из записей которых в виде троичной систематической дроби содержит только цифры 0 и 2, а множество \mathcal{K}_2 – из тех, для которых эта запись содержит бесконечно много как цифр 0, так и цифр 2. Кроме того, из представления (7) индукцией по $m \in \mathbb{N}_0$ легко убедиться, что число является левым концом отрезка m -го ранга, если и только если в той его троичной записи, в которой участвуют только цифры 0 и 2, цифр после запятой не более чем m штук.

Для каждого $m \in \mathbb{N}_0$ определим 2^m отрезков

$$[\tilde{\alpha}_{m,i}, \tilde{\beta}_{m,i}] = [\alpha_{m,i} + 6^{-(m+2)}, \beta_{m,i} - 6^{-(m+2)}], \quad i = 1, 2^m.$$

Ниже через $\overline{\text{Lim}}$ обозначен верхний предел последовательности множеств [7, с. 17].

Л е м м а 2. *Имеет место представление*

$$\mathcal{K}_2 = \overline{\text{Lim}}_{m \rightarrow +\infty} S_m,$$

где $S_m = \bigsqcup_{i=1}^{2^m} [\tilde{\alpha}_{m,i}, \tilde{\beta}_{m,i}]$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. В доказательстве леммы запись числа в виде систематической дроби означает запись в троичной системе счисления.

Обозначим верхний предел последовательности $(S_m)_{m \in \mathbb{N}_0}$ множеств через \mathcal{K}^* , т. е. $\mathcal{K}^* = \overline{\text{Lim}}_{m \rightarrow +\infty} S_m$. Так как $[\tilde{\alpha}_{m,i}, \tilde{\beta}_{m,i}] \subset (\alpha_{m,i}, \beta_{m,i})$ и справедливо [8, с. 141] представление

$$\mathcal{K}_2 = \bigcap_{m=0}^{\infty} \bigcup_{i=1}^{2^m} (\alpha_{m,i}, \beta_{m,i}),$$

то включение $\mathcal{K}^* \subset \mathcal{K}_2$ очевидно.

Докажем обратное включение $\mathcal{K}_2 \subset \mathcal{K}^*$. Пусть число $\omega \in \mathcal{K}_2$. Тогда, как легко вытекает из сказанного выше, в его троичном представлении $\omega = 0, \omega_1 \omega_2 \dots$ (где цифры $\omega_i \in \{0, 2\}$) существует бесконечно много $m \in \mathbb{N}$, таких, что $\omega_m = 0$ и $\omega_{m+1} = 2$. Обозначим $\underline{\omega}^{(m)} = 0, \omega_1 \omega_2 \dots \omega_{m-1}$ и $\overline{\omega}^{(m)} = 0, \omega_1 \omega_2 \dots \omega_{m-1}(2)$. Так как троичная запись числа $\underline{\omega}^{(m)}$ содержит после запятой не более чем $(m-1)$ -цифр 0 и 2, то $\underline{\omega}^{(m)}$ – левый конец некоторого отрезка $(m-1)$ -го ранга, а поскольку $\overline{\omega}^{(m)} - \underline{\omega}^{(m)} = 3^{-(m-1)}$, то отрезок $[\underline{\omega}^{(m)}, \overline{\omega}^{(m)}]$ – некоторый отрезок $(m-1)$ -го ранга.

Докажем неравенства

$$\underline{\omega}^{(m)} + 6^{-(m+1)} < \omega < \overline{\omega}^{(m)} - 6^{-(m+1)}. \quad (8)$$

Действительно, вычитая из всех частей двойного неравенства (8) число $\underline{\omega}^{(m)}$ и затем умножая их на 3^m , получим равносильное неравенство

$$2^{-(m+1)} \cdot 3^{-1} < 0,2 \omega_{m+2} \dots < 3 - 2^{-(m+1)} \cdot 3^{-1}.$$

Поскольку $2/3 \leq 0,2 \omega_{m+2} \dots \leq 1$, то последняя цепочка неравенств очевидна.

Из неравенств (8) следует, что число ω принадлежит некоторому отрезку из множества S_m . Так как таких $m \in \mathbb{N}$ бесконечно много, то $\omega \in \mathcal{K}^*$. Лемма доказана.

О п р е д е л е н и е 3. [6] Назовем непрерывную кусочно-линейную функцию $\mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$ регулярной ломаной, если ее производная на соседних участках своего постоянства имеет разные знаки.

Другими словами, функция $z(\cdot): \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$ – регулярная ломаная, если существует неограниченная возрастающая последовательность $(\tau_k)_{k \in \mathbb{N}_0}$ неотрицательных чисел, такая, что $\tau_0 = 0$ и на каждом интервале (τ_k, τ_{k+1}) , $k \in \mathbb{N}_0$, функция $z(\cdot)$ имеет постоянную производную r_k , при этом для любого $k \in \mathbb{N}_0$ справедливо неравенство $r_k r_{k+1} < 0$. Вершины регулярной ломаной $z(\cdot)$ – точки плоскости с координатами $(\tau_k, z(\tau_k))$, $k \in \mathbb{N}_0$.

Далее важную роль играет функция $h(\cdot): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, определяемая следующим образом:

$$h(t) = \begin{cases} t - 2k, & \text{если } t \in [2k, 2k+1), \\ 2k+2-t, & \text{если } t \in [2k+1, 2k+2), \end{cases} \quad \text{где } k \in \mathbb{Z}.$$

Очевидно, что $h(\cdot)$ – непрерывная кусочно-линейная 2-периодическая функция, сужение которой на \mathbb{R}_+ является регулярной ломаной.

Для натурального $m \in \mathbb{N}$ и действительных чисел $\alpha < \beta$ и $b < d$ определим на отрезке $[\alpha, \beta]$ функцию $f(\cdot; \alpha, \beta; b, d; m)$ равенством

$$f(t; \alpha, \beta; b, d; m) = b + (d - b)h\left((2m - 1)\frac{t - \alpha}{\beta - \alpha}\right), \quad t \in [\alpha, \beta].$$

В дальнейшем при формулировании утверждений, которые справедливы как для $v^0(y(\cdot); \alpha, \beta)$, так и для $v^-(y(\cdot); \alpha, \beta)$, верхние индексы у этих величин опускаем и пишем просто $v(y(\cdot); \alpha, \beta)$. Такое же соглашение действует для величин $\hat{v}^0[y]$, $\hat{v}^-[y]$ и для множеств $\hat{v}^0(S^*(a))$, $\hat{v}^-(S^*(a))$.

Из определения функции $f(\cdot) \stackrel{\text{def}}{=} f(\cdot; \alpha, \beta; b, d; m)$ вытекает, что для всех $t \in (\alpha, \beta]$ и чисел $f_1 \in [b, d]$, $f_2 \in (b, d)$ и $f_3 \notin [b, d]$ справедливы соотношения

$$v(f(\cdot) - f_1; \alpha, t) \leq (2m - 1)\frac{t - \alpha}{\beta - \alpha} + 1, \quad v(f(\cdot) - f_2; \alpha, \beta) = 2m - 1, \quad v(f(\cdot) - f_3; \alpha, \beta) = 0.$$

Зафиксируем какую-либо последовательность $(T_m)_{m \in \mathbb{N}}$ чисел, удовлетворяющих неравенствам

$$T_1 \geq 1, \quad T_{m+1} \geq (m+1)(T_1 + T_2 + \dots + T_m), \quad m \geq 1.$$

По последовательности $(T_m)_{m \in \mathbb{N}}$ построим новую последовательность $(t_m)_{m \in \mathbb{N}_0}$, задав ее равенствами

$$t_0 = 0, \quad t_m = \sum_{i=1}^m T_i, \quad m \in \mathbb{N}.$$

Л е м м а 3. Пусть \mathcal{A} – произвольное суслинское множество вещественных чисел такое, что $\min \mathcal{A} = 0$. Тогда существует регулярная ломаная $z_{\mathcal{A}}(\cdot)$, для которой справедливо соотношение $\{\hat{v}(z_{\mathcal{A}}(\cdot) - c) : c \in \mathbb{R}\} = \mathcal{A}$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Через $\phi(\cdot): \mathcal{K}_2 \rightarrow \mathbb{I}$ обозначим гомеоморфизм между множеством \mathcal{K}_2 и множеством \mathbb{I} иррациональных чисел [8, с. 147]. Для суслинского множества \mathcal{A} су-

существует [7, с. 213] непрерывное сюръективное отображение $\psi_{\mathcal{A}}(\cdot): \mathbb{I} \rightarrow \mathcal{A}$. Обозначим через $g_{\mathcal{A}}(\cdot) = \psi_{\mathcal{A}}(\cdot) \circ \varphi(\cdot): \mathcal{K}_2 \rightarrow \mathcal{A}$ композицию отображений $\varphi(\cdot)$ и $\psi_{\mathcal{A}}(\cdot)$.

Занумеруем отрезки $[\tilde{\alpha}_{m,i}, \tilde{\beta}_{m,i}]$, $m \in \mathbb{N}_0$, $i = 1, 2^m$, натуральными числами: $\Delta(1), \Delta(2), \dots$, следующим образом: $\Delta(2^m + i - 1) = [\tilde{\alpha}_{m,i}, \tilde{\beta}_{m,i}]$. Определим функцию $z_{\mathcal{A}}(\cdot)$ сначала на отрезках $[t_{4k}, t_{4k+1}]$ для всех $k \in \mathbb{N}_0$. Для этого на каждом отрезке $\Delta(k+1)$ выберем число $\xi_k \in \Delta(k+1)$, $k \in \mathbb{N}_0$, второго рода и построим последовательность натуральных чисел $(n_k)_{k \in \mathbb{N}_0}$, элементы которой зададим формулой

$$n_k = \left[(2\pi)^{-1} T_{4k+1} g_{\mathcal{A}}(\xi_k) \right] + 1,$$

здесь и далее $[\cdot]$ – целая часть числа. При $t \in [t_{4k}, t_{4k+1}]$ положим $z_{\mathcal{A}}(t) = f(t; t_{4k}, t_{4k+1}; b_k, d_k; n_k)$, где величины b_k и d_k – левый и правый концы отрезка $\Delta(k+1)$ соответственно.

Для всех $k \in \mathbb{N}_0$ доопределим $z_{\mathcal{A}}(\cdot)$ на интервалах (t_{4k+2}, t_{4k+4}) так, чтобы функция $z_{\mathcal{A}}(\cdot)$ стала регулярной ломаной, а любая прямая, параллельная оси абсцисс, пересекала график функции $z_{\mathcal{A}}(\cdot)$ на каждом интервале (t_{4k+2}, t_{4k+4}) , $k \in \mathbb{N}_0$, не более двух раз.

Пусть $c \notin \mathcal{K}_2$. Тогда найдется такое натуральное $k_0 \in \mathbb{N}$, что при всех натуральных $k \geq k_0$ функция $z_{\mathcal{A}}(\cdot) - c$ имеет не более двух нулей на отрезке $[t_k, t_{k+1}]$. Из леммы 1 работы [6] вытекает, что $\hat{\nu}(z_{\mathcal{A}}(\cdot) - c) = 0$.

Пусть теперь $c \in \mathcal{K}_2$. Тогда из леммы 2 настоящей работы, непрерывности $g_{\mathcal{A}}(\cdot)$ и леммы 1 работы [6] следует, что $\hat{\nu}(z_{\mathcal{A}}(\cdot) - c) = g_{\mathcal{A}}(c)$. Таким образом, справедливо соотношение $\{\hat{\nu}(z_{\mathcal{A}}(\cdot) - c) : c \in \mathbb{R}\} = \mathcal{A} \cup \{0\} = \mathcal{A}$. Лемма доказана.

С л е д с т в и е 2. Пусть $\mathcal{A} \subset \overline{\mathbb{R}_+}$ – произвольное суслинское множество, такое, что $0 \in \mathcal{A}$. Тогда существует регулярная ломанная $z_{\mathcal{A}}^*(\cdot)$, для которой справедливо соотношение $\{\hat{\nu}(z_{\mathcal{A}}^*(\cdot) - c) : c \in \mathbb{R}\} = \mathcal{A}$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Если $+\infty \notin \mathcal{A}$, то положим $z_{\mathcal{A}}^*(\cdot) = z_{\mathcal{A}}(\cdot)$, где $z_{\mathcal{A}}(\cdot)$ – функция, построенная для суслинского множества \mathcal{A} в лемме 3.

Рассмотрим случай, когда $+\infty \in \mathcal{A}$. На отрезках $[t_{4k}, t_{4k+1}]$, $k \in \mathbb{N}_0$, определим $z_{\mathcal{A}}^*(\cdot)$ равной $z_{\mathcal{B}}(\cdot)$, где $\mathcal{B} = \mathcal{A} \setminus \{+\infty\}$. При $t \in [t_{4k+2}, t_{4k+3}]$ положим

$$z_{\mathcal{A}}^*(t) = f(t; t_{4k+2}, t_{4k+3}; 2, 3; m_k),$$

где $m_k = \left[(2\pi)^{-1} T_{4k+3} k \right] + 1$.

Наконец, для всех $k \in \mathbb{N}_0$ доопределим $z_{\mathcal{A}}^*(\cdot)$ на интервалах (t_{4k+1}, t_{4k+2}) и (t_{4k+3}, t_{4k+4}) так, чтобы функция $z_{\mathcal{A}}^*(\cdot)$ стала регулярной ломаной, а любая прямая, параллельная оси абсцисс, пересекала график функции $z_{\mathcal{A}}^*(\cdot)$ на каждом интервале (t_{4k+1}, t_{4k+2}) и (t_{4k+3}, t_{4k+4}) , $k \in \mathbb{N}_0$, не более двух раз. Согласно лемме 3 настоящей работы и лемме 1 работы [6] для функции $z_{\mathcal{A}}^*(\cdot)$ справедливо равенство $\{\hat{\nu}(z_{\mathcal{A}}^*(\cdot) - c) : c \in \mathbb{R}\} = \mathcal{A}$.

С л е д с т в и е 3. Для произвольного суслинского множества $\mathcal{A} \subset \overline{\mathbb{R}_+}$ такого, что $0 \in \mathcal{A}$, существует ограниченная на \mathbb{R}_+ функция $x_{\mathcal{A}}(\cdot) \in C^3(\mathbb{R}_+)$, удовлетворяющая соотношению $\{\hat{\nu}(x_{\mathcal{A}}(\cdot) - c) : c \in \mathbb{R}\} = \mathcal{A}$.

Д о к а з а т е л ь с т в о аналогично доказательству следствия 3 работы [6].

Т е о р е м а 2. Для произвольного содержащего нуль суслинского множества $\mathcal{A} \subset \overline{\mathbb{R}_+}$ существует линейное дифференциальное уравнение (1) третьего порядка, каждый из спектров верхних частот Сергеева нулей и знаков которого совпадает с множеством \mathcal{A} .

Д о к а з а т е л ь с т в о. Аналогично построению, приведенному в теореме работы [6], дополним систему функций $\{1, x_{\mathcal{A}}(\cdot)\}$, где $x_{\mathcal{A}}(\cdot)$ – функция, существование которой установлено следствием 3, до фундаментальной системы решений $\{1, x_{\mathcal{A}}(\cdot), u_{\mathcal{A}}(\cdot)\}$ некоторого уравнения (1) третьего порядка, где функция $u_{\mathcal{A}}(\cdot)$ удовлетворяет равенству $\lim_{t \rightarrow +\infty} u_{\mathcal{A}}(t) = +\infty$.

Так как $x_{\mathcal{A}}(\cdot)$ – ограниченная функция на вещественной прямой, то для произвольного решения $y(\cdot, C) = C_1 + C_2 x_{\mathcal{A}}(\cdot) + C_3 u_{\mathcal{A}}(\cdot)$, $C_3 \neq 0$, уравнения (1) справедливо равенство $\{\hat{\nu}(y(\cdot; C))\} = 0$. Таким образом, $\hat{\nu}(S^*(a)) = \{\hat{\nu}(x_{\mathcal{A}}(\cdot) - c) : c \in \mathbb{R}\} \cup \{0\} = \mathcal{A}$. Теорема доказана.

Заключение. Пусть $\hat{v}^+(\cdot)$ и $\hat{v}^+(S^*(a))$ – соответственно функция и спектр верхней частоты Сергеева корней [3] уравнения (1). Из доказательства теоремы 1 следует включение $\hat{v}^+(\cdot) \in (*, F_{\sigma\delta})$. Аналогично следствию 1 и теореме 2 несложно показать, что спектр $\hat{v}^+(S^*(a))$ верхней частоты Сергеева корней уравнения (1) является суслинским множеством неотрицательной полуоси $\overline{\mathbb{R}}_+$ и что для произвольного содержащего нуль суслинского множества $\mathcal{A} \subset \overline{\mathbb{R}}_+$ существует линейное дифференциальное уравнение (1) третьего порядка, спектр верхней частоты Сергеева корней которого совпадает с множеством \mathcal{A} . Также отметим, что утверждение о принадлежности функции $\hat{v}^-(\cdot)$ классу $(*, G_\delta)$, вообще говоря, неулучшаемо. Относительно точности утверждения о принадлежности функций $\hat{v}^0(\cdot), \hat{v}^+(\cdot)$ классу $(*, F_{\sigma\delta})$ доказан несколько более слабый факт: существует уравнение (1), такое, что для некоторого α прообраз при отображениях $\hat{v}^0(\cdot), \hat{v}^+(\cdot)$ интервала $[\alpha, +\infty]$ – множество точного второго борелевского класса.

Если заменить в определении 2 верхние пределы нижними, то такими же рассуждениями, как и в доказательстве теоремы 1, легко показать, что получающиеся функции $(\tilde{v}^0(\cdot)$ и $\tilde{v}^-(\cdot))$ принадлежат классам функций $(F_{\sigma\delta\sigma}, *)$ и $(G_{\delta\sigma}, *)$ соответственно. Для нижней функции Сергеева корней $\tilde{v}^+(\cdot)$ (определение нижней частоты корней см. [3]) аналогичными рассуждениями можно показать, что $\tilde{v}^+(\cdot) \in (F_{\sigma\delta\sigma}, *)$.

Отметим, что теорема 2 справедлива, скорее всего, и без предположения $0 \in \mathcal{A}$, т. е. что спектры верхних частот Сергеева нулей и знаков могут быть любым суслинским множеством неотрицательной полуоси расширенной числовой прямой.

Список использованной литературы

1. Сергеев, И. Н. Определение характеристических частот линейного уравнения / И. Н. Сергеев // Дифференц. уравнения. – 2004. – Т. 40, № 11. – С. 1573.
2. Сергеев, И. Н. Определение и свойства характеристических частот линейного уравнения / И. Н. Сергеев // Тр. семинара им. И. Г. Петровского. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 2006. – Вып. 25. – С. 249–294.
3. Сергеев, И. Н. Свойства характеристических частот линейных уравнений произвольного порядка / И. Н. Сергеев // Тр. семинара им. И. Г. Петровского. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2013. – Вып. 29. – С. 414–442.
4. Горицкий, А. Ю. Характеристические частоты нулей суммы двух гармонических колебаний / А. Ю. Горицкий, Т. Н. Фисенко // Дифференц. уравнения. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 479–485.
5. Смоленцев, М. В. Пример периодического дифференциального уравнения третьего порядка, спектр частот которого содержит отрезок / М. В. Смоленцев // Дифференц. уравнения. – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1413–1417.
6. Войделевич, А. С. Существование бесконечных всюду разрывных спектров верхних характеристических частот нулей и знаков линейных дифференциальных уравнений / А. С. Войделевич // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2015. – № 3. – С. 17–23.
7. Хаусдорф, Ф. Теория множеств / Ф. Хаусдорф. – М.; Л.: ОНТИ, 1937. – 304 с.
8. Александров, П. С. Введение в теорию множеств и общую топологию / П. С. Александров. – М.: Наука, 1977. – 368 с.

Поступило в редакцию 09.09.2015

ФИЗИКА

УДК 621.37:543.42

Академик В. С. БУРАКОВ, В. В. КИРИС, Н. В. ТАРАСЕНКО

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА ЦЕМЕНТАИнститут физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
burakov.victor@gmail.com; yavasya@yandex.ru; tarasenko@ifanbel.bas-net.by

Лазерный атомно-эмиссионный спектральный анализ применен для экспрессного определения основных компонент заводного цемента. Регистрировались спектры эрозионного факела, образованного под воздействием сдвоенных лазерных импульсов. В работе использовался безэталонный подход, основанный на детальной диагностике лазерной плазмы, исключающий калибровку по образцам с известным составом. Точность определения основных элементов для такого варианта анализа составила ~4 %.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, лазерная плазма, безэталонный анализ, цемент.

V. S. BURAKOV, V. V. KIRIS, N. V. TARASENKO

APPLICATION OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR THE CEMENT ANALYSIS

B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
burakov.victor@gmail.com; yavasya@yandex.ru; tarasenko@ifanbel.bas-net.by

Laser-induced breakdown spectroscopy has been applied for a rapid determination of the main components in flooding cement. Spectra of the erosion plume formed under the action of dual laser pulses were recorded. We used the calibration-free approach based on the detailed diagnostic of the laser ablation plasma, without using standard samples of known composition. The accuracy of determining the basic elements for such an analytical approach was ~4 %.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy, laser plasma, calibration free analysis, cement.

Введение. На каждом заводе-производителе должен проверяться состав цемента (клинкера) с целью соответствия продукции государственному стандарту. Аналитический подход к качеству цемента не менее важен и на стадии его потребления. Как правило, задача контроля состава цемента и изделий на его основе требует применения химических методов, высоко трудозатратных и часто с продолжительным исполнением. Определение количества в клинкере таких трудно растворимых оксидов, как Al_2O_3 , SiO_2 имеет свою специфику. Следует признать целесообразным привлечение в этих целях физических методов на замену традиционным методам химического анализа. Наиболее перспективным представляется лазерный атомно-эмиссионный спектральный анализ, далее ЛАЭС (в английском варианте – LIBS – laser induced breakdown spectroscopy) [1; 2].

Сущность метода ЛАЭС заключается в воздействии на мишень мощного потока лазерного излучения, вызывающего эрозию вещества, образование плазменного факела, регистрации его эмиссии, позволяющей получить информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта (мишени).

Следует отметить, что распространенные подходы к установлению количественного состава исследуемых объектов методами спектроскопии, в том числе и лазерными, базировались на неприменимом требовании применения сертифицированных образцов (эталонных) для калибровки

используемой спектрометрической аппаратуры [3; 4]. Это требование остается насущным в большинстве случаев и в настоящее время, особенно при трудности определения всего ассортимента химических элементов в образцах сложного состава, при необходимости и достаточности установления концентрации определенной ограниченной группы компонентов, в случае проявления влияния матричного состава на результаты анализа образцов различного генезиса и минералогии.

В [5] предложен вариант метода ЛАЭС, исключаяющий использование эталонных образцов при определении практически всей гаммы химических элементов, входящих в состав анализируемого объекта, не требующий сложной подготовки образцов к анализу. Данный метод основан на детальном определении параметров (температуры, концентрации электронов, наличия локального термодинамического равновесия) эрозионного факела, возникающего при воздействии на мишень лазерного излучения высокой плотности мощности ($>10^{10}$ Вт/см²), обеспечивающей стехиометрию плазменного облака и исследуемой пробы. Метод без применения сертификационных образцов апробирован в ряде работ [6–8] при анализе металлов, сплавов, стекол, медицинских препаратов и других объектов. В то же время в литературе не известны варианты анализа строительных материалов на основе цемента без применения эталонов. Имеется лишь ряд литературных источников [9–11], посвященных оценке лазерными методами содержания в материалах на цементной основе агрессивных химических элементов (хлор, сера, фтор, углерод), влияющих на процессы деструкции строительных конструкций. В то же время состояние строительных объектов в немалой степени зависит от текущего состояния основных компонент вяжущего вещества, которое в процессе длительной эксплуатации объектов в неблагоприятных природных и антропогенных условиях может вымываться и перерождаться. В настоящей работе проведена апробация безэталонного подхода в решении проблематики анализа материалов на цементной основе – разработка метода ЛАЭС на примере образцов заводного цемента (клинкера), обладающих гомогенной структурой. Представлялась необходимость проверки универсальности аппаратного и методического исполнения аналитического процесса, точности и достоверности получаемых результатов.

Условия эксперимента. Получение эмиссионных спектров осуществлялось с использованием лазерного спектрального анализатора (ЛСА) на основе дифракционного спектрографа с фокусным расстоянием 1000 мм, относительным отверстием 1 : 20. С дифракционной решеткой 1800 штр/мм при входной щели 60 мкм (определялась диаметром световолокна), спектральное разрешение составляло 0,025 нм. Рабочая спектральная область была выбрана в диапазоне 250–350 нм. Регистрация спектра осуществлялась системой CCD на базе восьми ПЗС-линеек Toshiba TCD 1205D.

Для регистрации линии водорода H_{α} использовался перестраиваемый спектрограф S3801 с фокусным расстоянием 380 мм, оснащенный решеткой 600 штр/мм и системой регистрации на основе линейки Toshiba TCD 1205D.

Блок возбуждения – частотный двухимпульсный АИГ: Nd^{3+} лазер со следующими параметрами: длина волны излучения 1064 нм, энергия в каждом импульсе 50 мДж, частота импульсов 10 Гц, их длительность 10 нс, оптимизированный интервал между импульсами составлял 8 мкс. Объект анализа располагался на столике с перемещением по координатам XYZ и микроскопическим контролем точки поражения мишени лазерным излучением. Более подробное описание экспериментальной установки приведено в [12].

Концентрации других элементов (водород, углерод, сера), линии которых не попадали в диапазон регистрации спектрографа, определялись методом сухого сжигания с газовой хроматографией на CHNS – анализаторе VARIOEL III.

В качестве исследуемых служили заводные образцы цементного порошка с известными концентрациями основных оксидов SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , определенных на заводе производителе по ГОСТ 5382–91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа». Образцы приготавливались путем добавления дистиллированной воды в цементный порошок в массовом соотношении 1 : 3; полученная смесь тщательно перемешивалась до практически однородного состояния, а затем уплотнялась в цилиндрические формы диаме-

тром 2,5 и высотой 1,4 см. Содержание воды в готовых образцах рассчитывалось исходя из полного заводнения цемента при избытке добавляемой воды [13]. Сушка образцов проводилась в течение 10 дней до постоянства их массы.

Результаты и их обсуждение. Температура плазмы определялась из уравнения Саха–Больцмана по отношению интенсивностей ионной I_1 и атомной I_2 спектральных линий:

$$I_1/I_2 = 2(A_1g_1\lambda_2/A_2g_2\lambda_1) \left\{ (2\pi mk/h^2)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right\} \exp \left[\frac{-(E_1 - E_2 + V - \Delta V)}{kT} \right], \quad (1)$$

где A_i , g_i , λ_i – соответственно вероятность спонтанного перехода, статистический вес верхнего уровня и длина волны ионной ($i = 1$) и атомной ($i = 2$) спектральных линий; m , k , h – соответственно масса электрона, постоянная Больцмана и постоянная Планка; E_1 , E_2 – энергия верхнего и нижнего уровней перехода для ионной (атомной) линии; V и ΔV – потенциал ионизации и его снижение.

Интенсивность и ширина на полувысоте определялись путем аппроксимации линии контуром Фойгта, это позволяло также разделять налегающие линии (рис. 1).

Концентрация электронов определялась по ширине линии водорода H_α и для разных образцов составляла 1,6–1,8 нм, что по данным работы [14] соответствует концентрации электронов $\sim 6,8\text{--}8,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Вид контура линии H_α представлен на рис. 2. Вполне было правомерно предположение об отсутствии влияния самопоглощения на ширину линии H_α в связи со сравнительно низкой концентрацией водорода и высокой энергией нижнего уровня перехода – 10,2 эВ.

В целях ориентировочного сравнения была оценена концентрация электронов по формуле Инглисса–Теллера [15]. Здесь результат зависит от достоверности установления истинного значения главного квантового числа n_m последней проявившейся в спектре линии. Такой на эксперименте оказалась линия кальция Ca I 322,613 нм ($4p^3P^0\text{--}7d^3D$) и рядом расположенная линия Ca I 322,59 нм ($4p^3P^0\text{--}7d^3D$), соответственно $J(2, 2)$ и $(2, 3)$. Имеется определенное перекрытие крыльев этих линий. При $n_m = 7$ получается $N_e = 4,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

В конечном итоге температура оценена по приведенной обобщенной формуле Саха–Больцмана (1) при использовании пар линий Al II 281,62 – Al I 266,04 нм и Mg II 293,65 нм – Mg I 277,83 нм. Получены близкие значения температуры плазмы: соответственно 0,90 и 0,895 эВ. Погрешность определения температуры из уравнения Саха–Больцмана относительно слабо зависит от точности определения концентрации электронов.

Изображение рабочего участка спектра приведено на рис. 2. Набор спектральных линий, используемых при диагностике плазмы и определении концентрации элементов Ca, Si, Al, Fe, методом ЛАЭС приведен в табл. 1. Были подобраны сравнительно неинтенсивные (не испытывающие

заметного самопоглощения) спектральные линии кальция, кремния, алюминия и магния. Поскольку магний не является обязательным компонентом цемента и не содержится в четы-

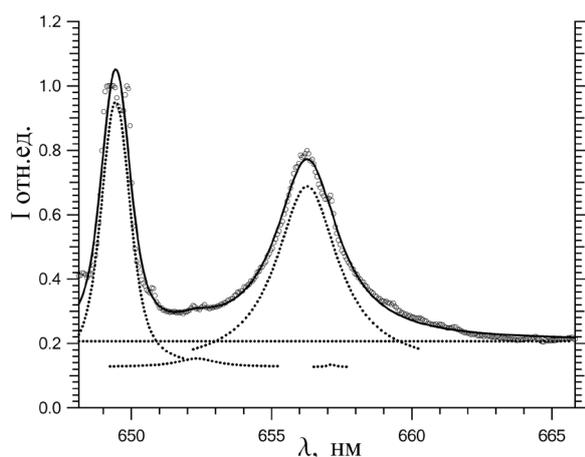


Рис. 1. Аппроксимация линии водорода H_α контуром Фойгта (круги – экспериментальные данные, пунктир – контуры отдельных линий и фона, сплошная – сумма контуров линий и фона)

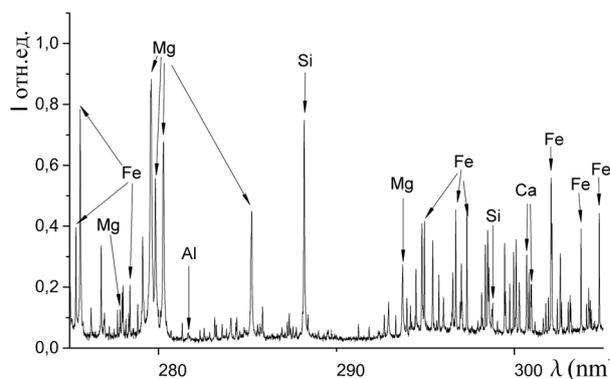


Рис. 2. Участок спектра, содержащий аналитические линии

рех главных фазах (алит, белит, алюмосиликат кальция и четырёхкальциевый алюмоферрит), составляющих основу цемента, его концентрация не определялась, а спектральные линии использовались только для определения параметров плазмы [13].

Т а б л и ц а 1. Аналитические спектральные линии, их константы

λ , нм	g_n	g_b	E_n , эВ	E_b , эВ	A , 10^8 , с ⁻¹
Mg I 277,83	3	3	2,71	7,17	1,775
Mg II 279,8	4	6	4,43	8,86	4,809
Mg II 293,6	4	2	4,43	8,65	2,224
Fe II 275,33	10	12	3,26	7,77	1,188
Fe II 278,37	12	10	3,24	7,70	0,699
Fe I 323,94	9	9	2,42	6,24	0,5
Al II 281,62	3	1	7,42	11,8	3,93
Al I 266,04	4	2	0,01	4,67	0,265
Ca I 300,68	5	5	1,90	6,02	0,744
Ca I 300,92	5	3	1,90	6,02	0,426
Si I 250,69	3	5	0,01	4,95	0,464
Si I 298,76	5	3	0,78	4,93	0,0238
Si I 288,16	5	3	0,78	5,08	1,89

Определение состава цемента. Проведено определение химического состава портландцемента марки М500-Д0 с целью выяснения возможности анализа исходного сырья методом ЛАЭС без применения эталонов.

По измеренным для каждого элемента интегральным интенсивностям спектральных линий атомов и однократно заряженных ионов (концентрация ионов с более высокой степенью ионизации пренебрегается) определялась величина его концентрации в соответствии с уравнением (2).

$$I = L \frac{hc}{\lambda_0} A_{ij} g_i \frac{LC_z}{U_z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (2)$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света; λ_0 – длина волны в центре линии; A_{ij} – вероятность спонтанного перехода с верхнего уровня i на нижний уровень j ; g_i – статистический вес i -го уровня; C_z – концентрация атомов z компоненты (химического элемента) в плазме; U_z – сумма по состояниям для атомов z компоненты; E_i – энергия i -го уровня; k – постоянная Больцмана; T – температура плазмы; L – безразмерный коэффициент, учитывающий объем плазмы, проектируемый на систему регистрации, телесный угол, из которого происходит сбор излучения, время регистрации плазмы, потери света при регистрации и эффективность самой системы регистрации. Расчет концентрации ионной составляющей (для элементов, ионные линии которых в плазме не регистрируются) производится при помощи уравнения Саха с учетом снижения потенциала ионизации в плазме [15].

Результаты определения состава цемента лазерным методом и оценка концентрации входящих в его состав оксидов по данным сертификата при условии их полного заводнения приведены в табл. 2. При расчете оксида кальция учтено его значение в свободном состоянии (по сертификату $\text{CaO}_{\text{св}} = 0,82\%$). Вероятно, $\text{CaO}_{\text{св}}$ достаточно принимать на уровне 1 %.

Т а б л и ц а 2. Результаты анализа методом ЛАЭС и расчета по данным сертификата оксидов и химических элементов в затворенном цементе

Оксид/элемент	Данные расчета, %	Результаты анализа, %
CaO/Ca	45,0/32,1	47/33,6
SiO ₂ /Si	15,1/7,0	14,4/6,7
Al ₂ O ₃ /Al	3,43/1,82	3,4/1,8
Fe ₂ O ₃ /Fe	2,89/2,02	3/2,1
*SO ₃ /S	2,29/0,91	2,0/0,8
*CO ₃ /C	–	2,9/0,8
*H ₂ O/H	27,5/3,06	27,0/3,0

П р и м е ч а н и е. * – данные по методу сухого сжигания.

Из результатов, полученных по методу сухого сжигания, важна величина концентрации водорода, которая характеризует содержание воды в комплексах цемента. Полученное фактически равенство этой величины из данных анализа методом сухого сжигания и расчета по реакциям заводнения свидетельствует о полноте протекания этих реакций.

Практически для всех оксидов следует признать вполне удовлетворительным совпадение данных расчета и анализа методом ЛАЭС без применения эталонных образцов для получения калибровочных зависимостей. Отклонение результатов анализа от данных сертификата около 4 %. Фактически эта величина погрешности свойственна спектральным методам анализа даже в случае применения эталонов. В целом возможно повышение точности определения методом ЛАЭС. Подход здесь в основном технического плана – необходимо использование системы регистрации спектра лазерной плазмы с временным разрешением. В целях исключения метода сухого сжигания из натурной аналитической процедуры необходима предварительная калибровка спектрометра для определения водорода (по линии H_{α}), а также углерода (по линии $C I$ 247,8 нм). Поправка по углероду при проведении расчета концентрации элементов представляется задачей второго плана. Однако знание содержания углерода важно для оценки карбонизации цементного теста при исследовании состояния эксплуатируемых строительных конструкций.

Заключение. Показана возможность определения содержания основных оксидов в заводненном клинкере (цементе) методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии без применения сертифицированных образцов на основе использования практически универсальных аппаратурных и методических средств. Мелкая дисперсность порошка позволяла достичь гомогенности состава образца как в поверхностном, так и в глубинных слоях. Погрешность определения оксидов алюминия, кальция, железа на уровне 4 %. Повышение точности возможно при использовании системы регистрации спектров с временным разрешением в микросекундном диапазоне, что требует применения более совершенной системы регистрации спектров на основе скоростной камеры с электро-оптическим преобразователем (практически – достаточно испытанной).

Список использованной литературы

1. Radziemski, L. J. Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation, 1987–1994 / L. J. Radziemski // *Microchem. J.* – 1994. – Vol. 50. – P. 218–234.
2. Cremers, D. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / D. Cremers, L. Radziemski; Second Edition. – Wiley & Sons, West Sussex, United Kingdom, 2013.
3. Пантелеев, В. В. Об использовании энергии излучения оптических квантовых генераторов для испарения вещества при спектральном анализе / В. В. Пантелеев, А. А. Янковский // ЖПС. – 1965. – Т. 3. – С. 96–98.
4. Менке, Г. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ / Г. Менке, Л. Менке. – М.: Мир, 1968.
5. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy / A. Ciucci [et al.] // *Appl. Spectroscopy.* – 1999. – Vol. 53, N 8. – P. 960–964.
6. A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy / M. Corsi [et al.] // *Eur. Phys. J. D.* – 2001. – Vol. 13. – P. 373–377.
7. Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy / G. Asimellis [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B* 60. – 2005. – P. 1132–1139.
8. Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate / V. Lazic [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2004. – Vol. 19. – P. 429–436.
9. Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy / G. Wilsch [et al.] // *Construction and Building Materials.* – 2005. – Vol. 19. – P. 724–730.
10. Бураков, В. С. Оптимизация условий спектрального определения содержания хлора в материалах на основе цемента / В. С. Бураков, В. В. Кириш, С. Н. Райков // ЖПС. – 2007. – Т. 74, № 3. – С. 289–295.
11. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy / T. A. Labutin [et al.] // *Spectrochimica Acta B.* – 2014. – Vol. 99. – P. 94–100.
12. Розанцев, В. А. Лазерный спектральный анализатор / В. А. Розанцев // ЖПС. – 2003. – Т. 70, № 1. – С. 144–145.
13. Невилль, А. М. Свойства бетона / А. М. Невилль. – М., 1972.
14. Griem, H. R. Comparison of hydrogen Balmer-alpha Stark profiles measured at high electron densities with theoretical results / H. R. Griem, J. Halenka, W. Olchawa // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2005. – Vol. 38. – P. 975–1000.
15. Inglis, D. R. Ionic Depression of Series Limits in Cne-Electron Spectra / D. R. Inglis, E. Teller // *Astrophys. J.* 1939. Vol. 90. P. 439.

Поступило в редакцию 27.04.2015

УДК 621.983.044, 621.791.722

С. В. ЮРЕВИЧ, И. Л. ПОБОЛЬ, В. С. ПЕТРАКОВСКИЙ, А. Ю. ЖУРАВСКИЙ

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ НИОБИЕВЫЕ РЕЗОНАТОРЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком А. И. Гордиенко)

Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

sergei.yurevich@gmail.com; i.pobol@gmail.com; petrakovskiy46@mail.ru; fizteh11@mail.ru

Исследованы методы гидроударной штамповки и электронно-лучевой сварки деталей сверхпроводящих СВЧ резонаторов из особо чистого ниобия. Разработана технология изготовления одноячеечных 1,3 ГГц ниобиевых резонаторов, включающая гидроударную штамповку полужеек резонатора из листового материала, химическую обработку поверхности деталей резонаторов перед сваркой, соединение электронно-лучевой сваркой полужеек между собой, с трубками дрейфа и фланцами. Изготовлены сверхпроводящие ниобиевые СВЧ резонаторы, которые при высокочастотных испытаниях показали сохранение материалом резонатора сверхпроводящих свойств исходного металла и соответствие геометрии резонатора заданным размерам. Это свидетельствует о возможности применения разработанной технологии для серийного изготовления ускоряющих элементов для современной ускорительной техники.

Ключевые слова: гидроударная штамповка, ЭЛС, ниобий, сверхпроводимость, СВЧ, резонатор.

S. V. YUREVICH, I. L. POBAL, V. S. PETRAKOVSKY, A. Yu. ZHURAVSKY

SUPERCONDUCTING NIOBIUM CAVITIES FOR MODERN PARTICLE ACCELERATORS

Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

sergei.yurevich@gmail.com; i.pobol@gmail.com; petrakovskiy46@mail.ru; fizteh11@mail.ru

The methods of liquid impact forging and electron beam welding of the parts of superconducting niobium cavities were investigated. The manufacturing technology of single-cell 1.3 GHz niobium cavities was developed. The test results of the fabricated cavities indicate the preservation of superconducting properties of cavity material and the compliance of the cavity geometry with assigned sizes. The cavities comply with the requirements of modern particle accelerators.

Keywords: liquid impact forging, EBW, niobium, superconductivity, SRF, cavity.

Введение. Ускоряющие структуры современных ускорителей частиц – сверхпроводящие сверхвысокочастотные (СВЧ) ниобиевые резонаторы, являются сложнейшими изделиями, для изготовления которых требуется совокупность знаний во многих областях науки и техники. Стоимость единичного ускоряющего элемента (ячейки резонатора), представляющего собой несколько соединенных сваркой деталей из особо чистого ниобия, соразмерна со стоимостью легкового автомобиля, число деталей в котором превышает десять тысяч единиц. Это обусловлено крайне высокими требованиями к геометрии формы, допускам размеров, качеству материала и рабочей поверхности готового изделия. Как следствие, повышается сложность и наукоемкость процессов обработки деталей из особо чистого ниобия – операций формообразования, получения неразъемных соединений, а также финишной обработки поверхности, успешное выполнение которой главным образом закладывается на предыдущих этапах.

В плане соотношения цены и качества изделия наиболее успешной концепцией, используемой для изготовления ячеек СВЧ резонаторов в ряде функционирующих и создаваемых ускорителей частиц [1; 2], является штамповка двух полужеек с их последующей сваркой между собой. В данном направлении, востребованном в настоящее время в мире, нашли применение технологии гидроударной штамповки и электронно-лучевой сварки (ЭЛС), развиваемые в Физико-техническом институте НАН Беларуси.

Исследования по тематике сверхпроводящих СВЧ ниобиевых резонаторов выполнялись в рамках совместных работ с Объединенным институтом ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна, Россия) и рядом ведущих научных организаций Республики Беларусь – БГУИР, НИИ ядерных проблем БГУ, НЦ физики частиц и высоких энергий БГУ, НПЦ по материаловедению НАН Беларуси [3; 4].

Цель работ, выполняемых в Физико-техническом институте НАН Беларуси, – изготовление опытных образцов одноячеечного сверхпроводящего 1,3 ГГц ниобиевого резонатора.

Материалы и методы исследования. Для исследований применялся листовой особо чистый ниобий производства фирмы Ningxia OTIC (Китай) с параметром RRR порядка 300 (RRR характеризует степень чистоты материала и определяется как отношение сопротивления материала при комнатной температуре к сопротивлению при температуре жидкого гелия). Габариты листов в состоянии поставки $290 \times 290 \times 2,8$ мм. Использовались также фланцы (из ниобия с RRR 40) и трубки дрейфа (из ниобия с RRR 300) производства фирмы Heraeus HMT (Германия).

Гидроударная штамповка проводилась на гидроударном прессе СФТ-510 (максимальная энергия удара – 25 кДж) производства ФТИ НАН Беларуси.

Перед сваркой компонентов резонаторов поверхностный слой материала толщиной порядка 40 мкм удалялся посредством травления в смеси кислот. Для процесса химического травления ниобия использовалась смесь кислот HF (38 %), HNO_3 (65 %), H_3PO_4 (85 %) в соотношении компонентов 1 : 1 : 2. Температура смеси в процессе обработки поддерживалась в пределах 10–12 °С.

ЭЛС проводилась на оборудовании, созданном в ФТИ НАН Беларуси на базе энергоблока ЭЛА-15 (ускоряющее напряжение 60 кВ, максимальная мощность луча 15 кВт, остаточное давление $3 \cdot 10^{-3}$ Па).

Высокочастотные исследования рабочих характеристик изготовленных резонаторов при комнатной температуре и температуре 4,5 К проводились в НИИ ядерных проблем БГУ и НПЦ по материаловедению НАН Беларуси.

Гидроударная штамповка. Для формообразования полуячеек резонаторов применялась гидроударная штамповка, в которой роль пуансона выполняет жидкость, а матрица придает листовому материалу необходимую форму. Гидроударная штамповка имеет ряд существенных отличий от традиционной инструментальной (в частности, скорости деформации составляют соответственно десятки метров в секунду и сантиметры в секунду), а также преимуществ по сравнению с ней (схемы обоих процессов представлены на рис. 1).

Высокое и равномерное деформирующее усилие жидкости и большие скорости деформаций при гидроударном методе обеспечивают более высокую по сравнению с инструментальной штамповкой точность изделия, благодаря тому, что в ходе обработки практически весь объем металла находится в пластическом состоянии. Это сводит к минимуму пружинение изделия, которое обуславливается остаточными упругими деформациями.

Отсутствие необходимости использовать твердотельный пуансон приводит к минимальному контакту инструмента-матрицы с заготовкой, несущего опасность загрязнения особо чистого

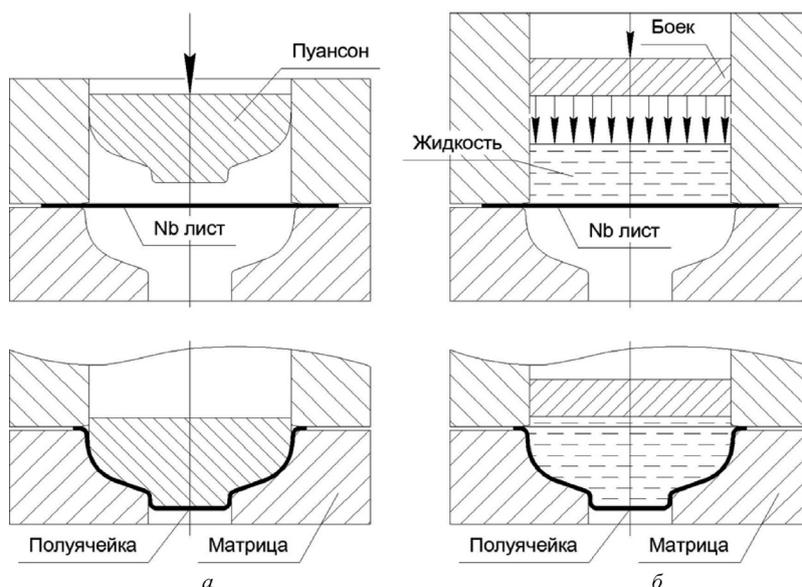


Рис. 1. Схематическое изображение процессов инструментальной (а) и гидроударной (б) штамповок полуячеек ниобиевых резонаторов

ниобия материалом штамповой оснастки и появления механических дефектов на рабочей поверхности заготовки.

В несколько раз снижается стоимость штампа, которая с повышением требований к точности размеров изготавливаемого изделия также возрастает.

В ходе исследований изучены механические и технологические свойства особо чистого ниобия, разработан технологический процесс гидроударной штамповки полуячеек 1,3 ГГц резонаторов, позволивший получить высокоточные полуячейки, максимальное отклонение размеров которых от требований чертежа не превышает 0,1 мм [5; 6]. Точность и повторяемость размеров деталей резонаторов важна при строительстве ускорителей частиц, для которых потребность в таких изделиях составляет сотни–тысячи экземпляров, так как форма всех ячеек должна быть одинаковой.

В противоположность применяемому нами методу формообразования полуячеек, при использовании инструментальной штамповки точность размеров готовых изделий ниже из-за того, что в этом случае пружинение изделия на порядок превышает пружинение при гидроударной штамповке. Поэтому зарубежные изготовители резонаторов используют несколько операций механической правки, направленных на подгонку формы и размеров полуячеек, отдельных ячеек и в целом многоячеечных резонаторов.

Достижение высоких рабочих характеристик резонаторов тесно связано с качеством их рабочей поверхности. В случае применения твердотельного пуансона на поверхностях полуячеек неизбежно будут присутствовать вмятины, риски и царапины от контакта мягкого особо чистого ниобия (твердость ниобия высокой чистоты по Бринеллю 45–55 кг/мм²) с материалом инструмента (твердость инструментальной стали по Бринеллю не ниже 160 кг/мм²). При использовании пуансона из более мягких материалов возрастает опасность внедрения в материал посторонних элементов, которые негативно сказываются на сверхпроводящих свойствах особо чистого ниобия. При гидроударной штамповке материал полуячеек, будущей рабочей поверхности резонатора, контактирует только с жидкостью, поэтому качество рабочей поверхности соответствует исходному материалу.

Кроме того, высокие точность размеров и качество поверхностей, обеспечиваемые методом гидроударной штамповки, являются необходимыми условиями получения качественных соединений при электронно-лучевой сварке. При сварке тонколистового металла даже небольшие отклонения толщины свариваемых кромок, которые могут возникнуть при механической обработке деталей с отклонениями формы, приводят к недопустимым дефектам сварных швов – неполному проплавлению или брызгам на околошовной поверхности и сквозным прожогам материала.

Электронно-лучевая сварка (ЭЛС). Из существующих методов получения неразъемных соединений при сварке деталей из особо чистого ниобия только ЭЛС позволяет сохранить исходную степень чистоты, механические и сверхпроводящие свойства материала сварного соединения на уровне свойств основного металла. Для достижения высокой чистоты материала сварных соединений разработана методика очистки поверхности перед сваркой [7], исследованы сверхпроводящие свойства сварных соединений особо чистого ниобия, полученные с помощью ЭЛС, на предмет их соответствия основному металлу [8; 9].

После сварки деталей резонатора его внутренняя поверхность подвергается сложной комбинации операций полировки (химической, электролитической, абразивной), требующих значительных затрат времени и средств. В этой ситуации задачей процесса ЭЛС, помимо сохранения высокой химической чистоты металла сварного соединения, является также получение поверхности обратной стороны сварного шва, максимально соответствующей основному металлу.

Отработаны режимы ЭЛС соединений полуячеек между собой по экватору и по ирису с трубками дрейфа, трубок дрейфа с фланцами, с использованием которых изготовлены опытные образцы одноячеечного СВЧ ниобиевого резонатора (рис. 2, а). Наиболее ответственным соединением является сварка двух полуячеек по экватору, обратная поверхность сварного шва которого при финишной обработке доводится до полного соответствия профилю основного металла. Отработанные режимы ЭЛС позволяют получить сварной шов, выпуклость с обратной стороны которого не превышает 100–120 мкм при ширине шва более 5 мм. Высота неровностей по границам зерен металла сварного шва находится в пределах 2–11 мкм. Неровности поверхности шва, обусловленные процессом прерывистой кристаллизации сварочной ванны (чешуйчатость шва), не превышают 1 мкм. Обратная поверхность сварного шва экватора изготовленных резонаторов представлена на рис. 2, б.

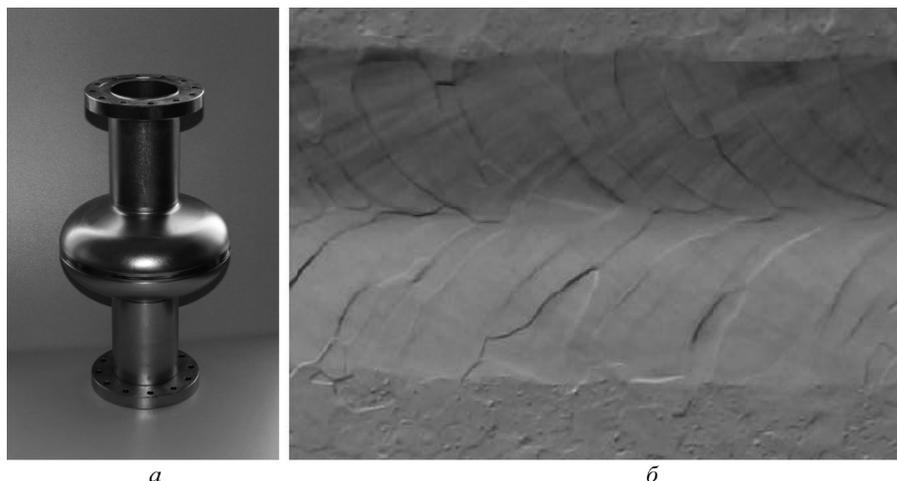


Рис. 2. Сверхпроводящий 1,3 ГГц ниобиевый резонатор (а, диаметр экватора ячейки 212 мм) и снимок поверхности обратной стороны сварного шва экватора (б, $\times 10$)

Высокочастотные испытания изготовленных резонаторов при комнатной температуре и температуре 4,5 К показали достижение резонансной частоты 1,3 ГГц и добротности свыше $1,5 \cdot 10^9$, что свидетельствует о соответствии геометрических размеров ячейки резонатора чертежу, достижении сверхпроводимости и сохранении высокой чистоты материалом резонатора [10].

Закключение. Разработана технология изготовления сверхпроводящих ниобиевых СВЧ резонаторов, включающая гидроударную штамповку полуячеек резонатора из листового материала, химическую обработку поверхности деталей резонаторов перед сваркой, соединение электронно-лучевой сваркой полуячеек между собой, с трубками дрейфа и фланцами.

Результаты высокочастотных испытаний показали сохранение материалом резонатора чистоты, и, как следствие, сверхпроводящих свойств исходного металла и соответствие геометрии резонатора заданным размерам, что свидетельствует о возможности применения разработанной технологии при изготовлении ускоряющих элементов для широкого спектра современной ускорительной техники.

Список использованной литературы

1. *Padamsee, H.* RF Superconductivity: Science, Technology and Applications / H. Padamsee. – New York: John Wiley & Sons, 2009.
2. *Диденко, А. Н.* Сверхпроводящие ускоряющие резонаторы / А. Н. Диденко. – М., 2008.
3. Dubna–Minsk activity on the development of 1.3 GHz superconducting single-cell RF-cavity / N. Azaryan [et al.] // Proc. of RUPAC2012. September 24–28, 2012. – Saint-Petersburg, Russia, 2012. – P. 602–604.
4. Dubna–Minsk SRF technology development status report / N. Azaryan [et al.] // Proc. of IPAC13. May 12–17, 2013. – Shanghai, China, 2013. – P. 2393–2395.
5. *Петраковский, В. С.* Оценка штампуемости сверхчистого ниобия при гидроударном нагружении / В. С. Петраковский, А. Ю. Журавский // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Кн. 2: Обработка металлов давлением. – Минск, 2013. – С. 147–156.
6. *Петраковский, В. С.* Обеспечение точной геометрии и качества поверхности сверхпроводящих ниобиевых резонаторов / В. С. Петраковский, А. Ю. Журавский // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Кн. 2: Обработка металлов давлением. – Минск, 2014. – С. 156–162.
7. Подготовка поверхности и электронно-лучевая сварка ниобия для СВЧ-резонаторов / С. В. Юревич [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Кн. 2: Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – Минск, 2013. – С. 557–565.
8. *Pobol, I. L.* Electron beam welding of superconducting cavities made of ultra-pure niobium / I. L. Pobol, S. V. Yurevich // Electrotechnica & Electronica. – 2014. – Vol. 49, N 4–5. – P. 103–107.
9. Сверхпроводящие характеристики сварных соединений особо чистого ниобия / С. Е. Демьянов [и др.] // Физика низких температур. – 2015. – Т. 41, № 7. – С. 671–678.
10. *Поболь, И. Л.* Изготовление СВЧ-резонаторов из ниобия и модельных материалов с использованием электронно-лучевой сварки / И. Л. Поболь, С. В. Юревич // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые материалы. Сварка. – Минск, 2015. – Ч. 2. – С. 250–256.

Поступило в редакцию 27.07.2015

УДК 524.6;531

*Член-корреспондент Л. М. ТОМИЛЬЧИК***ВЗАИМНАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ, ПРИНЦИП МАКСИМАЛЬНОГО НАТЯЖЕНИЯ
И КОМПЛЕКСНАЯ ГРУППА ЛОРЕНЦА
КАК СИММЕТРИЯ ГРАВИТАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ***Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
lmt@dragon.bas-net.by*

Предложена квазиньютонова модель взаимноинвариантной Гамильтоновой динамики гравитирующих масс, удовлетворяющая принципу максимального натяжения Гиббонса. Симметрия модели определяется комплексной группой Лоренца с вещественной метрикой (группа Барута). Единственным свободным параметром, определяющим пространственно-временные, импульсно-энергетические масштабы, а также частотные характеристики модели, является масса модельного объекта типа гармонического осциллятора. При этом воспроизводится классический аналог шредингеровского «дрожания» (*Zitterbewegung*). В предельном случае массы Вселенной модель соответствует «осциллирующему» (*cyclic*) варианту традиционной космологии. Наличие предела Гиббонса приводит к универсальной связи между плотностью энергии и темпом космологического расширения, а также к существованию верхнего и нижнего пределов этих величин. Квантовая версия приводит к модели осциллятора Дирака для фермиона с массой Планка.

Ключевые слова: взаимная симметрия, максимальная сила, группа Барута, расширенное фазовое пространство, Гамильтонова динамика, осциллятор Дирака.

*L. M. TOMILCHIK***RECIPROCAL INVARIANT, MAXIMUM TENSION PRINCIPLE,
AND THE LORENTZ COMPLEX GROUP AS THE SYMMETRY OF GRAVITATIONAL INTERACTION***B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
lmt@dragon.bas-net.by*

The quasi-Newtonian model of the reciprocal invariant Hamiltonian dynamics of gravitating masses, which obeys the Gibson maximum tension principle, is proposed. The symmetry of the model is defined by the Lorentz complex group with real metric. The mass of a model object is the only free parameter that defines space-time momentum-energy scales as well as frequency characteristics of the model. In the case of small masses there appears the classical analog of the Schrödinger “bouncing” (*Zitterbewegung*). In the limiting case of the Universe mass the model reproduces the “cyclic” variant of traditional cosmology. The availability of Gibbon’s limit results both in a universal relationship between energy density and cosmological expansion rate, as well as in the existence of the upper and lower limits of these quantities.

Keywords: reciprocal symmetry, maximum force, Barut group, extended phase space, Hamiltonian dynamics, Dirac oscillator.

Введение. В настоящее время предпринимаются попытки использовать идеи взаимной инвариантности, высказанные в свое время Борном [1; 2], применительно к проблемам космологии. Например, в работах [3; 4] предложена взаимно-симметричная модель описания Вселенной на планковских масштабах. Ключевой момент подхода Борна состоял в объединении координатных и импульсных метрических Лоренц-инвариантов в рамках единой взаимно-симметричной метрической структуры. Для такого объединения требуется наличие универсальной константы, имеющей размерность *импульс/длина* или *энергия/время*. Ввиду отсутствия подобного рода константы программа Борна оказалась реализованной лишь частично.

С другой стороны, Гиббонсом в 2002 г. [5] сформулирован *принцип максимального натяжения* (Maximum Tension Principle – МТП) – утверждение о существовании в Природе верхнего предела для производной по времени от энергии-импульса (т. е. максимально достижимых значений мощности и силы), численная величина которого определяется обратной величиной гравитационной

константы Эйнштейна. В дальнейшем для краткости будем называть соответствующие величины *пределом Гиббонса*. Концепция Гиббонса позволяет не только выразить в одной размерности импульсные и координатные переменные, входящие в метрический инвариант Борна, но также идентифицировать его в качестве метрического инварианта комплексной группы Лоренца с вещественной метрикой. Эта группа, впервые рассмотренная Барутом [6] вне связи со взаимной симметрией, впоследствии широко исследовалась в качестве группы симметрии само-взаимного квантовомеханического уравнения Борна применительно к феноменологическим моделям сильных взаимодействий. В дальнейшем для краткости будем называть эту группу *группой Барута*.

Цель работы – демонстрация того, что использование группы Барута в качестве группы фундаментальной симметрии комплексного четырехмерного пространства с вещественной метрикой в сочетании с принципом взаимности Борна и существованием предела Гиббонса открывает новые возможности описания гравитационного взаимодействия на Планковских масштабах, а также структуры и эволюции Вселенной в целом.

Теоретическая часть.

1. Принцип взаимности и предел Гиббонса: классические и квантовые аспекты.

С целью объединения x - и p -пространств в рамках единой метрической структуры в подходе Борна вводятся два параметра: размерности длины – q_e и импульса – p_e (обозначения наши, «e» – от extremal), связанные соотношением

$$q_e p_e = \hbar, \quad (1)$$

где \hbar – постоянная Планка.

Соответствующая метрическая Лоренц-инвариантная структура

$$S_B^2 = \frac{1}{q_e^2} x^\mu x_\mu + \frac{1}{p_e^2} p^\mu p_\mu = \lambda_B = \text{inv}, \quad (2)$$

$$\eta_{\mu\nu} = \text{diag}\{1, -1, -1, -1\}$$

является также взаимно-инвариантной, т. е. не изменяется при постулированных преобразованиях взаимности (Reciprocal Transformations – RT):

$$\text{RT: } \frac{x^\mu}{q_e} \rightarrow \frac{p^\mu}{p_e}, \quad \frac{p^\mu}{p_e} \rightarrow -\frac{x^\mu}{q_e}.$$

При этом Борн изначально рассматривал инвариант (2) как оператор, где канонически сопряженные величины \hat{x}_μ и \hat{p}_μ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{x}_\mu, \hat{p}_\nu] = i\hbar \eta_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu = 0, 1, 2, 3).$$

Один из параметров в соответствии с (1) остаётся произвольным. Фактически у Борна таким феноменологическим размерным параметром является масса m ($p_e = mc$), что даёт $q_e = \frac{\hbar}{mc} = \lambda_c(m)$ – комptonовская длина. Борн интерпретировал соответствующее квантовомеханическое уравнение как обобщение уравнения Клейна–Фока–Гордона. Оно вошло в физику под названием *уравнение релятивистского осциллятора* и имеет решения, соответствующие дискретному эквидистантному спектру квадрата массы, который в представлении чисел заполнения имеет вид (см., напр., [7] и приведенную там литературу):

$$M_B^2(n_0, n) = 2 \left\{ \left(n_0 + \frac{1}{2} \right) - \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) \right\} = \quad (3)$$

$$(2n_0 + 1) - (2n + 3) \quad (n = n_1 + n_2 + n_3)$$

в единицах $\lambda_c^{-2}(m)$.

Здесь все n_μ ($\mu = 0, 1, 2, 3$) – натуральные числа; n_0 – числа заполнения состояний линейного осциллятора (в координатах энергия-время); n – числа заполнения состояний трехмерного изотропного осциллятора (в координатах импульс-длина).

Предлагается следующее обобщение подхода Борна.

Условие Борна (1) представляется в виде

$$q_e p_e = a,$$

где a – некоторое заданное (фиксированное) значение действия, причём для любого реального физического процесса это значение не может быть нулевым (т. е. $a_{\min} \neq 0$), и дополняется соотношением

$$\mathfrak{a}_0 = p_e / q_e = \frac{c^3}{2G_N} \quad (4)$$

– универсальная константа.

Заметим, что идея о существовании универсальной константы \mathfrak{a}_0 , имеющей размерность масса/время \equiv импульс/длина была сформулирована автором в работах [8; 9], а в 2003 г. [10] для неё (независимо от Гиббонса, хотя и на год позднее) было предложено выражение $\mathfrak{a}_0 = c^3 / G_N$, а также определение $F_{\max} = c\mathfrak{a}_0$ для максимальной силы. Константа \mathfrak{a}_0 связана с предельными параметрами Гиббонса $F_{\max} = \frac{c^4}{4G_N}$, $P_{\max} = \frac{c^5}{4G_N}$ очевидными соотношениями $F_{\max} = \frac{1}{2}\mathfrak{a}_0 c$, $P_{\max} = \frac{1}{2}\mathfrak{a}_0 c^2$. Наряду с (1) справедливо также условие $E_e \tau_e = a$, связывающие экстремальные значения энергии $E_e = cp_e$ и временной длительности $\tau_e = c^{-1}r_g$, причём $E_e / \tau_e = \mathfrak{a}_0 c^2 = c^5 / 2G_N$.

Теперь параметры p_e и q_e выражаются через a и \mathfrak{a}_0 следующим образом:

$$p_e = \left(\frac{ac^3}{2G_N} \right); q_e = \left(\frac{2aG_N}{c^3} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Параметризация Борна $p_e = mc$ с учетом (4) приводит к следующему определению q_e :

$$q_e = \frac{2mG_N}{c^2} = r_g.$$

Строго говоря, следует полагать: $p_e = m_{\text{in}}c$, $q_e = \frac{2m_{\text{gr}}G_N}{c^2}$, где m_{in} – масса инертная, а m_{gr} – тяготеющая. Однако в силу принципа эквивалентности $m_{\text{in}} = m_{\text{gr}} = m$.

Радиус Шварцшильда r_g возникает в качестве характерного (чисто классического) параметра размерности длины, сопоставляемого заданной массе, что соответствует появлению пространственного масштаба в чисто гравитационном взаимодействии. Как известно, в основаниях теории гравитации Ньютона лежит модель парного взаимодействия двух точечных масс (m и M) заданной величины, сила взаимного притяжения которых определяется законом всемирного тяготения

$$\vec{f}_N = -G_N \frac{mM}{r^2} \frac{\vec{r}}{r},$$

где r – расстояние между массами.

Существование предела Гиббонса не только налагает ограничения на величину этой силы, но и вводит параметры, характеризующие размеры взаимодействующих масс. Выражение для силы $|f_N| = G_N \frac{mM}{r^2}$ трансформируется следующим образом:

$$|f_N| = F_{\max} \left(\frac{r_0}{r} \right)^2,$$

где $F_{\max} = \frac{c^4}{4G_N}$ – предел Гиббонса; $r_0 = (r_g R_g)^{\frac{1}{2}}$, $r_g = \frac{2mG_N}{c^2}$, $R_g = \frac{2MG_N}{c^2}$.

Видно, что расстояние, до которого могут сблизиться две массы, заданной (ненулевой) величины m и M (говоря наглядно – центры масс двух абсолютно упругих «шариков» радиуса r_g и R_g !), ограничено снизу значением $r_0 = (r_g R_g)^{\frac{1}{2}}$, т. е. равным среднему геометрическому соответствующих радиусов Шварцшильда.

В подобной ситуации возникает универсальное соотношение (при $M = m$)

$$q_e p_e = \frac{2m^2 G_N}{c} = a,$$

которое связывает массу заданной величины с фиксированным значением действия следующим образом:

$$m^2 = \frac{c}{2G_N} a, \quad (5)$$

что позволяет использовать массу в качестве свободного параметра в классических динамических моделях с чисто гравитационным взаимодействием частиц и с верхним пределом для их допустимых скоростей. Важно подчеркнуть, что соотношение (5) исключает возможность существования нулевого значения массы частицы в её системе покоя.

Переход к квантовой картине достигается при $a_{\min} = \frac{\hbar}{2}$. При этом

$$(q_e)_{\min} = \left(\frac{\hbar G}{c^3} \right)^{\frac{1}{2}} = l_P - \text{планковская длина,}$$

$$(p_e)_{\max} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar G}{c} \right)^{\frac{1}{2}} c = \frac{1}{2} M_P c, \text{ где } M_P = \left(\frac{\hbar G}{c} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{масса Планка,}$$

т. е. операторное уравнение Борна (2) дает квантование квадрата массы в планковских единицах.

В единицах q_e и p_e оператор Борна (2) принимает вид

$$\hat{S}_B^2 = p_e^2 \hat{x}^\mu \hat{x}_\mu + q_e^2 \hat{p}^\mu \hat{p}_\mu = \lambda_B q_e p_e = \lambda_B a,$$

что при $a = a_{\min} = \frac{\hbar}{2}$ соответствует эквидистантному дискретному спектру действия. Его изменение определяется выражением (см. (3))

$$\Delta S(n_0, n) = 2\{n_0 - (n+1)\} a_{\min} = \{n_0 - (n+1)\} \hbar,$$

где n_0, n – натуральные числа, причем $n_0 > (n+1)$.

2. Принцип взаимности и группа Барута.

Группа Барута [6] есть группа преобразований вида $Z' = \Lambda Z$ в четырехмерном комплексном пространстве. Комплексный 4-вектор Z^μ определен следующим образом:

$$Z^\mu = X^\mu + iY^\mu, \quad \eta_{\mu\nu} = \text{diag}\{1, -1, -1, -1\},$$

где X^μ и Y^μ – вещественные псевдоевклидовы 4-векторы, а 4×4 комплексные матрицы Λ удовлетворяют (в безиндексной записи) условию

$$\Lambda^\dagger \eta \Lambda = \eta \quad (\Lambda^\dagger = \tilde{\Lambda}^* - \text{эрмитово сопряжение}).$$

Соответствующий метрический инвариант группы имеет следующий вид:

$$Z^\mu Z_\mu^* = |Z_0|^2 - |Z_1|^2 - |Z_2|^2 - |Z_3|^2. \quad (6)$$

Квадратичная форма $Z^\mu Z_\mu^*$ не является положительно определенной, так что следует рассматривать все 3 возможные значения инварианта $Z^\mu Z_\mu^* < 0$, $Z^\mu Z_\mu^* > 0$, $Z^\mu Z_\mu^* = 0$.

Группа Барута имеет характерную структуру: помимо центра в ней можно выделить подгруппу, изоморфную группе $SU(3)$, а также две подгруппы, каждая из которых изоморфна группе $SO(3,1)$, причём пересечение каждой из этих трёх подгрупп изоморфно группе $SO(3)$.

Нетрудно видеть, что следующее определение 4-векторов X и Y :

$$X_\mu = \frac{x_\mu}{q_e} = \frac{1}{q_e} \{x_0, x_k\}, \quad Y_\mu = \frac{p_\mu}{p_e} = \frac{1}{p_e} \{p_0, p_k\} \quad (7)$$

означает отождествление метрического инварианта (6) со взаимно симметричным инвариантом Борна

$$S_B^2 = Z^\mu Z_\mu^* = \frac{1}{q_e^2} x^\mu x_\mu + \frac{1}{p_e^2} p^\mu p_\mu = \frac{x_0^2}{q_e^2} + \frac{p_0^2}{p_e^2} - \sum_{k=1}^3 \left(\frac{x_k^2}{q_e^2} + \frac{p_k^2}{p_e^2} \right) = \lambda_B. \quad (8)$$

Заметим, что в полном соответствии с отмеченной структурой группы Барута инвариант (6) допускает определение комплексного 4-вектора $\bar{Z} = \bar{X} + i\bar{Y}$, альтернативное (7), а именно:

$$\bar{X}_\mu = \xi_\mu = \left\{ \frac{x_0}{q_e}, \frac{p_k}{p_e} \right\}, \quad \bar{Y}_\mu = \Pi_\mu = \left\{ \frac{p_0}{p_e}, \frac{x_k}{q_e} \right\}.$$

При этом закону композиции параметров группы псевдоортогональных преобразований 4-векторов ξ_μ и Π_μ соответствует «релятивистский» закон сложения сил, совпадающий по форме с законом сложения скоростей для группы Лоренца.

Взаимные преобразования (Reciprocal Transformations – RT) определены следующим образом:

$$\text{RT} : \frac{x}{q_e} \rightarrow \frac{p}{p_e}; \quad \frac{p}{p_e} \rightarrow -\frac{x}{q_e}; \quad \eta \rightarrow -\eta,$$

так что

$$\text{RT} : \pm S_B^2 \rightarrow \mp S_B^2,$$

т. е. ненулевые интервалы переходят друг в друга, а изотропный остается неизменным

$$\text{RT} : S_B^2 = 0 \rightarrow S_B^2 = 0.$$

Действие, определенное как

$$S = \frac{1}{2p_e q_e} (x^\mu p_\mu + p^\mu x_\mu),$$

является самовзаимной величиной, т. е.

$$\text{RT} : S \rightarrow S.$$

Инвариантный интервал обращается в нуль, если $x^\mu x_\mu = p^\mu p_\mu = 0$ (соответственно, если $\xi^\mu \xi_\mu = \Pi^\mu \Pi_\mu = 0$), т. е. в случае предельной скорости движения (изменение энергии-импульса).

Особый интерес представляет ситуация, когда изотропный интервал (8) является самовзаимным (Self-Reciprocal, по определению Борна), но возникает при $x^\mu x_\mu \neq 0$ и $p^\mu p_\mu \neq 0$. Он реализуется при условии

$$x^\mu x_\mu = -q_e^2, \quad p^\mu p_\mu = p_e^2,$$

что соответствует гиперболическому движению частицы с массой m , т. е. постоянному 4-ускорению, абсолютная величина которого определяется выражением

$$\left| \left(\frac{dU^\mu}{d\tau} \frac{dU_\mu}{d\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \right| = \left(\frac{c^2}{r_g} \right) = 2W(m),$$

где U^μ – 4-скорость ($U^\mu U_\mu = c^2$); $W(m) = \frac{1}{m} F_{\max} \left(F_{\max} = \frac{c^4}{2G_N} \right)$ – предельная величина ускорения, достижимого для массы, имеющей заданную величину m . Для максимально большой массы, в качестве которой можно принять массу Вселенной ($\sim 10^{55}$ г), эта величина имеет порядок $\sim 10^{-8}$ см/с². Если учесть, что именно такое ускорение было зафиксировано в Аномалии Пионеров, то этот результат фактически представляет собой экспериментальное определение численного значения массы Вселенной с 15 %-ной точностью.

В настоящем сообщении мы ограничимся кратким рассмотрением классической версии самовзаимной динамики.

В таком подходе условие самовзаимности

$$S_B^2 = \frac{1}{q_e^2} (x_0^2 - x_k^2) + \frac{1}{p_e^2} (p_0^2 - p_k^2) = 0,$$

где

$$q_e = r_g = \frac{2mG_N}{c^2}, \quad p_e = mc, \quad q_e p_e = a.$$

(a – фиксированное значение действия, чему соответствует заданная, согласно формуле (5), конкретная величина массы), выступает в качестве уравнения энергии в $(2 + 2 \cdot 3)$ -мерном расширенном пространстве QTPH, а соотношение

$$\frac{p_0^2}{p_e^2} = \frac{p_k^2}{p_e^2} + \frac{x_k^2}{q_e^2} - \frac{x_0^2}{q_e^2}$$

есть уравнение поверхности энергии в этом пространстве, что позволяет ввести функцию Гамильтона следующего вида:

$$H(Q_k, P_l, \tau) = (H_0^2 - \tau^2)^{\frac{1}{2}},$$

где

$$Q_k = \frac{x_k}{q_e}, \quad P_l = \frac{p_l}{p_e}, \quad \tau = \frac{x_0}{q_e},$$

$$H_0^2 = Q_k^2 + P_k^2 - \text{энергия (интеграл движения)} \quad (9)$$

и построить модель самовзаимной Гамильтоновой динамики.

Соответствующие уравнения Гамильтона

$$\frac{dQ_k}{d\tau} = \frac{P_k}{(H_0^2 - \tau^2)^{\frac{1}{2}}}; \quad \frac{dP_k}{d\tau} = \frac{-Q_k}{(H_0^2 - \tau^2)^{\frac{1}{2}}}$$

имеют сферически симметричные решения

$$|\vec{Q}| = \sin \varphi, \quad |\vec{P}| = \cos \varphi,$$

где угол $\varphi = \arcsin \frac{\tau}{H_0}$ задан в первом квадранте, причем его минимальное значение не может быть нулевым в силу существования наименьшего промежутка времени $\tau_{\min} \sim c^{-1} r_g = m \alpha_0^{-1}$.

Для наглядной физической интерпретации модели выразим интеграл движения (9) в размерных величинах

$$H_0^2 = 2mc^2 \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_0^2 \vec{r}^2 \right),$$

где

$$\omega_0 = \omega_0(m) = \frac{1}{m} \alpha_0 \cong \frac{2}{m} 10^{38} c^{-1},$$

что соответствует периоду колебаний

$$T(m) = 2\pi m \alpha_0^{-1} \cong m\pi 10^{-38}. \quad (10)$$

Радиальная амплитуда колебаний равна

$$R(m) = \frac{2mG_N}{c^2} \cong m \cdot 0,75 \cdot 10^{-28} \text{ см}. \quad (11)$$

Видно, что речь идёт об энергии локализованного пульсирующего трёхмерного массивного образования типа пространственного изотропного осциллятора, период и радиальная амплитуда пульсаций которого определяются заданной величиной массы в соответствии с (10) и (11). Для макроскопических (не космологических) значений массы речь идёт о колебаниях за пределами высокой частоты в ограниченном объёме, линейный масштаб которого порядка соответствующего радиуса Шварцшильда (классическая аналогия квантового шрёдингерского «дрожания» – Zitterbewegung) и возникает естественный предел ньютоновой динамики точечных масс.

Примечательный результат возникает для максимально большой массы, равной массе наблюдаемой Вселенной ($\sim 10^{55}$ г), в этом случае период колебания $\sim 10^{17}$ с, радиальная амплитуда $\sim 10^{27} - 10^{28}$ см. Это настолько близко к оценкам времени жизни и линейному размеру Вселенной, что позволяет утверждать о качественном соответствии рассматриваемой модели варианту осциллирующей (cyclic) Вселенной в традиционной космологии.

Каноническое квантование модели приводит с учетом (3) к дискретным значениям энергии $E_{n_0} = (2n_0 + 1)^{\frac{1}{2}} E_p$ и времени $t_{n_0} = (2n_0 + 1)^{\frac{1}{2}} t_p$, где n_0 – натуральное число; E_p и t_p – планковские величины, а суперсимметричная факторизация интеграла энергии (9) – к гамильтониану осциллятора Дирака для фермиона с массой Планка (см. также [7; 10]).

3. *Максимальная мощность и предельная плотность энергии.*

Нетрудно показать, что предположение о существовании предела Гиббонса $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\max} = \frac{c^5}{4G_N}$ приводит к выводу о наличии универсальной связи следующего вида между предельными значениями плотности энергии, с одной стороны, и темпа космологического расширения – с другой:

$$\left[\rho_E(t)H^{-2}(t)\right]_{\max} = \frac{c^2}{16\pi G_N}, \quad (12)$$

где $H(t)$ – параметр Хаббла.

Величина $H^{-1}(t) \sim \Delta t$, обратная темпу расширения, имеет смысл некоторой характерной длительности, так что соотношение (12) допускает два варианта

$$(\rho_E)_{\max} (\Delta t)_{\min}^2 = \frac{c^2}{16\pi G_N}, \quad (13)$$

$$(\rho_E)_{\min} (\Delta t)_{\max}^2 = \frac{c^2}{16\pi G_N}. \quad (14)$$

В соответствии с (13) существование минимального промежутка времени (минимальной продолжительностью расширения) автоматически означает наличие конечного верхнего предела для плотности энергии.

Поскольку минимальному значению действия соответствует минимальный промежуток времени

$$\Delta t_{\min} = \frac{(q\epsilon)_{\min}}{c} = \frac{t_p}{c},$$

где t_p – планковское время,

то из (13) следует, что максимальная плотность энергии с точностью до численного коэффициента порядка единицы совпадает с планковской, т. е. $(\rho_E)_{\max} = \rho_p \sim 10^{94}$ г/см³.

Соответствующая гипотеза неоднократно высказывалась в прошлом. В предлагаемом подходе она представляет собой следствие существования предела Гиббонса.

Соответственно, вариант (14) приводит к взаимной зависимости между минимальной плотностью и максимальной продолжительностью расширения.

Соотношение (14) можно записать в виде

$$(\rho_E)_{\lim} = \frac{c^2 H_{\lim}^2}{16\pi G_N} = \frac{1}{6} \frac{3c^2 H_{\lim}^2}{8\pi G_N}.$$

Отсюда следует: в предположении, что современное наблюдаемое значение постоянной Хаббла H_0 является его нижним пределом (или близко к нему, т. е. $H_{\min} \approx H_0$), то для предельно малой плотности энергии получим значение

$$(\rho_E)_{\min} = \frac{1}{6} \rho_c = \frac{1}{6} \frac{3H_0^2 c^2}{8\pi G_N},$$

т. е. минимально допустимая плотность энергии нашей Вселенной составляет одну шестую от критической ρ_c (фактически – от наблюдаемой сегодня).

Заключение. Существование предела Гиббонса позволяет привести пространственно-временные и импульсно-энергетические переменные к одной размерности, объединив их универсальным образом в комплексный 4-вектор, и определить группу Барута в качестве группы фундаментальной симметрии $(2 + 2 \cdot 3)$ -мерного расширенного фазового пространства. Вещественный

метрический инвариант группы является взаимно-симметричным. Этот инвариант, рассматриваемый как квантовомеханический оператор, заданный в представлении чисел заполнения, совпадает с оператором самовзаимного уравнения Борна, дающего эквидистантный спектр квадрата массы и действия в планковских единицах.

В случае классической трактовки канонических переменных условие самовзаимности инварианта (его равенство нулю) соответствует движению массивной частицы с постоянным 4-ускорением, абсолютная величина которого параметрически (обратно пропорционально) зависит от её массы и имеет конечный верхний предел при любом конечном значении массы. Заданной массе автоматически сопоставляется параметр размерности длины, который совпадает (без обращения к ОТО!) с гравитационным радиусом частицы. При этом возникает нетривиальная возможность взаимно-симметричного описания гравитационных взаимодействий, дополнительного к чисто геометрическому подходу ОТО, где локализованная инертная масса как таковая в явном виде вообще не представлена. При этом исходная $SU(1,3)$ симметрия полностью сохраняется, поскольку соответствующая алгебра Ли может быть определена в рамках Гамильтонова подхода путём использования классических скобок Пуассона в качестве бинарной операции.

В построенной на этой основе квазиньютоновой модели взаимно-инвариантной Гамильтоновой динамики с чисто гравитационным взаимодействием масса возникающего при этом пространственно локализованного модельного объекта типа трехмерного изотропного осциллятора является единственным свободным параметром, определяющим его пространственно-временные, импульсно-энергетические масштабы, а также частотные характеристики. В предельном случае массы Вселенной модель воспроизводит «осциллирующий» (cyclic) вариант традиционной космологии. Наличие предела Гиббонса приводит к универсальной связи между плотностью энергии и темпом космологического расширения, а также к существованию верхнего и нижнего пределов этих величин.

Выражаю благодарность Е. А. Толкачеву, А. Э. Шалыт-Марголину, В. В. Кудряшову и Ю. П. Выблону за помощь в работе и полезные обсуждения.

Список использованной литературы

1. *Born, M.* A suggestion for unifying quantum theory and relativity / M. Born // Proc. Roy. Lond. – 1938. – A165.291.
2. *Born, M.* Reciprocity Theory of Elementary Particles / M. Born // Rev. Mod. Phys. – 1949. – Vol. 21, N 3. – P. 463–473.
3. *Bolognesi, S.* The cosmology of trans-Planckian theory and dark energy / S. Bolognesi // Int. J. Mod. Phys. – 2014. – D23. – 1450046.
4. *Bolognesi, S.* Born Reciprocity and Cosmic Accelerations / S. Bolognesi // Advances in Dark Energy Research / ed. Miranda L. Ortiz. – Nova Science Publishers. Inc., 1915. – P. 56–74; Arxiv: 1506.02187 v.3, hep-th.
5. *Gibbons, G. W.* The Maximum Principle Tension in General Relativity / G. W. Gibbons // Found. Phys. – 2002. – Vol. 32. – P. 1891–1901.
6. *Barut, A. O.* Complex Lorentz Group with a Real Metric: Group Structure / A. O. Barut // J. Math. Phys. – 1964. – Vol. 5, N 11. – P. 1652–1656.
7. *Tomilchik, L. M.* Born Reciprocity, Maximum Tension and Conformally-Flat Geometry with Gaussian-Like Metric / L. M. Tomilchik // Actual Problems of MicroWorld Physics: Proc. Int. School-Sem. Gomel, Belarus, July 15–26, 2009. – Dubna, 2011. – Vol. 2. – P. 81–97.
8. *Томильчик, Л. М.* Об условиях синхронизируемости часов в СТО / Л. М. Томильчик // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1974. – № 4. – С. 72–81.
9. *Тараканов, А. Н.* О решениях и функциях Грина взаимно-инвариантного уравнения М. Борна. I. Скалярный случай / А. Н. Тараканов, Л. М. Томильчик // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1981. – № 5. – С. 125–126. № 583-81. Dep.
10. *Tomilchik, L. M.* Conformally-Flat Metric, Position-Dependent Mass and Cold Dark Matter. / L. M. Tomilchik, V. V. Kudryashov // Actual Problems of MicroWorld Physics: Proc. Int. School-Sem. Gomel, Belarus, July 28–August 8, 2003 / ed. by P. Starovoitov. – Dubna, 2004. – Vol. 1. – P. 24–42.

Поступило в редакцию 30.12.2015

ХИМИЯ

УДК 536.425: 538.91

Н. А. КАЛАНДА, М. В. ЯРМОЛИЧ, О. В. ИГНАТЕНКО, А. Л. ЖЕЛУДКЕВИЧ, С. В. ЛЕОНЧИК

**СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МЕТАЛЛООКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$**

(Представлено членом-корреспондентом В. М. Федосюком)

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

kalanda@ifftp.bas-net.by; jarmolich@ifftp.bas-net.by; ignatenko@ifftp.bas-net.by; zheludkevich27@mail.by;
leonchik@ifftp.bas-net.by

В сообщении рассмотрена скорость кристаллизации ферромолибдата стронция из исходных реагентов с различной предысторией их получения. На основании изучения политермических зависимостей степени превращений при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ установлено, что при синтезе образцов, состоящих из смеси исходных реагентов стехиометрического состава MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 и SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} общей закономерностью является переход от кинетического режима взаимодействия к диффузионному, при котором происходит образование слоя продукта реакции и рост с увеличением его блокирующего действия. Однако следует указать, что для образцов, синтезированных из смеси исходных реагентов MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 , кинетическая стадия твердофазных взаимодействий является смешанной с присутствием некоторой доли диффузионной части, ввиду образования промежуточных продуктов реакции, и по мере увеличения α доля диффузионной части увеличивается. Использование частично восстановленных прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} с зёрнами субмикронной величины позволяет синтезировать однофазное соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ со сверхструктурным упорядочением катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} . В этом случае значительно снижаются кинетические трудности фазообразования $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ за счет увеличения диффузионной подвижности катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и уменьшения дальности их движения в реакционную зону.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, степень превращения, сверхструктурное упорядочение.

N. A. KALANDA, M. V. YARMOLICH, O. V. IGNATENKO, A. L. ZHALUDKEVICH, S. V. LEONCHIK

**DEGREE OF PHASE TRANSFORMATIONS AND CRYSTALLIZATION MECHANISM
OF THE METAL OXIDE COMPOUND $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$**

Scientific and Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

kalanda@ifftp.bas-net.by; jarmolich@ifftp.bas-net.by; ignatenko@ifftp.bas-net.by; zheludkevich27@mail.by;
leonchik@ifftp.bas-net.by

Polythermic dependences of the phase transformation degree during $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ crystallization by the solid phase method have been studied for powders synthesized from the stoichiometric mixture of the oxides SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 and from the partially reduced precursors SrFeO_{3-x} and SrMoO_{4-y} . It is found that the general rule for all samples is a transition from the kinetic mode of interaction to the diffusion one. In this case, the reaction product layer is formed and is increased with its blocking action. However, it should be mentioned that for the samples synthesized from a mixture of simple oxides, the kinetic stage of solid-phase interactions is mixed with the presence of some fraction of the diffusion part due to the formation of intermediate reaction products. When α is increased, the fraction of the diffusion part grows. The use of the partially reduced precursors SrFeO_{3-x} and SrMoO_{4-y} with submicron grains allows one to synthesize the single-phase compound $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ with the superstructure ordering of $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$ cations. In this case, the kinetic difficulties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ phase formation are significantly reduced by increase in the diffusion mobility of Fe^{3+} and Mo^{5+} cations and by decrease in the distance of their motion to the reaction zone.

Keywords: ferro strontium molybdate, conversion rate, in excess of structural streamlining.

Введение. Одним из основных направлений современного материаловедения является синтез сложных металлооксидных соединений с воспроизводимыми физико-химическими свойствами, а также прогнозирование их поведения при различных внешних воздействиях. К таким

материалам относятся соединения оксидов переходных металлов со структурой двойного перовскита ($A_2BB'O_{6\pm\delta}$), благодаря их уникальным магнитным и электрическим свойствам [1–3], обусловленным сильным спин-орбитальным и электрон-фононным взаимодействиями [2–5].

Сложные оксиды переходных металлов $A_2BB'O_6$, обладающие рядом преимуществ по сравнению с манганитами, являются перспективными материалами для спинтроники. В частности, соединение ферромолибдата стронция $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (SFMO) при сверхструктурном упорядочении катионов Fe^{3+}/Mo^{5+} обладает большим отрицательным магнитосопротивлением $\sim 30\%$ при 4,2 К, высокими значениями температуры Кюри (400–430 К) и химической стойкостью к восстановительным газовым средам, практически $\sim 100\%$ -ной спиновой поляризацией, температурной стабильностью эффекта гигантского магнитосопротивления [5–8].

При анализе накопленных данных, полученных рядом авторов, установлена многостадийность процесса кристаллизации SFMO, что обусловлено сложностью фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} [7; 8]. В то же время в выполненных исследованиях практически отсутствуют строгие корреляции, связывающие функциональные характеристики материалов с предысторией их получения. В связи с этим в настоящем сообщении была рассмотрена скорость кристаллизации SFMO из исходных реагентов с различной предысторией их получения, что позволит в результате установления корреляционных зависимостей между составом исходных реагентов и физико-химическими свойствами получаемого соединения осуществлять направленное изменение фазового состава и катионного упорядочения Fe^{3+}/Mo^{5+} в ферромолибдате стронция для его использования в электронной промышленности.

Материалы и методы исследования. Для изучения политермических зависимостей степени превращения соединения состава SFMO от условий синтеза в качестве исходных реагентов использовались $SrCO_3$, Fe_2O_3 , MoO_3 марки «О.С.Ч.» (образец № 1), а также частично восстановленные прекурсоры $SrFeO_{3-x}$ (SFO), $SrMoO_{4-y}$ (SMO) (образец № 2). Сложные оксиды получали обычным керамическим методом из оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция $SrCO_3$. Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в вибромельнице в спирте в течение 3 ч. Полученные смеси сушились при температуре 350 К и прессовались в таблетки. При синтезе прекурсоров SFO и SMO предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при 970 и 1070 К в течение 20–40 ч соответственно. Для повышения однородности шихты использовали вторичный помол. Окончательный синтез при получении соединения SFO осуществляли при $T = 1370$ К в течение 20 ч в среде Ag, а SMO при $T = 1470$ К в течение 40 ч в среде Ag с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Субмикронной величины прекурсоров ($d_{cp} \sim 600$ нм) достигали путем их длительного (~ 24 ч) вибропомола в спирте. Таблетки из исходных реагентов (MoO_3 , Fe_2O_3 и $SrCO_3$ и SFO и SMO) стехиометрического состава прессовали диаметром 10 мм, толщиной 4–5 мм и отжигали в политермическом режиме при температурах 300–1420 К и скоростях нагрева $\vartheta = 2, 7, 15$ град/мин в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера с последующей их закалкой при комнатной температуре.

Температура в термоустановках поддерживалась с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt–Pt/Rh(10 %) термопарой с точностью $\pm 0,5$ К. Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 в $CuK\alpha$ -излучении с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000) и программы POWDERCELL. Дифрактограммы снимались при комнатной температуре со скоростью 60 °/ч в диапазоне углов $2\Theta = 10\text{--}90^\circ$. Степень превращения (α) SFMO исследовалась с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции.

Результаты и их обсуждение. При изучении политермических зависимостей степени превращения ферромолибдата стронция от температуры $\alpha(T)$ с фиксированными скоростями нагрева $\vartheta = 2, 7, 15$ град/мин установлена стадийность изменения скорости кристаллизации SFMO с выходом на насыщение в высокотемпературной области, где $\alpha(T) \rightarrow 100\%$. Обнаружено, что при всех скоростях нагрева изменение α в образце № 2 происходит быстрее и значения степени превращения достигают 100 % при температурах ниже, чем в № 1 (рис. 1). Исходя из того, что

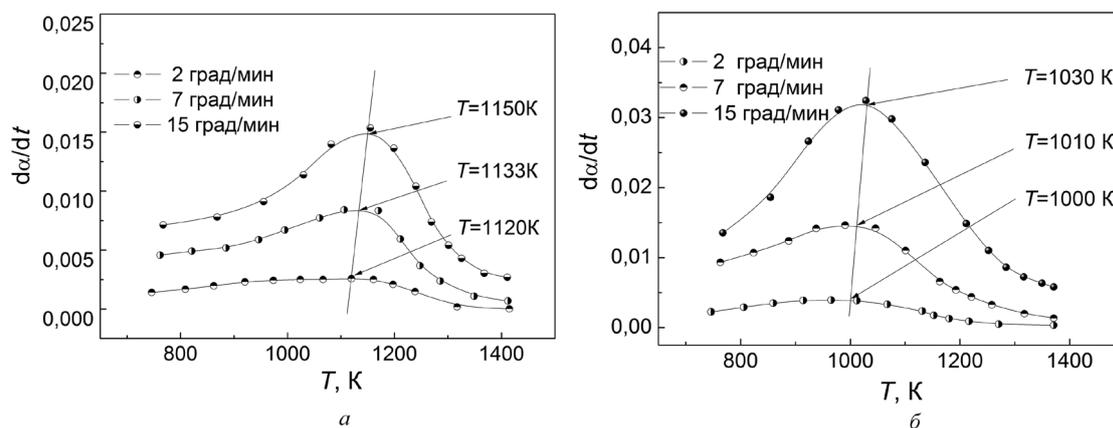


Рис. 1. Температурные зависимости образцов, синтезированных при различных скоростях нагрева: *a* – стехиометрическая смесь простых оксидов $2\text{SrCO}_3 + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$; *б* – стехиометрическая смесь прекурсоров $\text{SrFeO}_{3-x} + \text{SrMoO}_{4-y}$

кислород является легко летучим компонентом, то понижение температуры синтеза однофазного соединения SFMO будет способствовать увеличению контроля за процессами сорбции–десорбции при кристаллизации ферромolibдата стронция и повышению воспроизводимости его физико-химических свойств соответственно. Замечено, что при увеличении скорости нагрева от $\vartheta = 2$ град/мин до $\vartheta = 15$ град/мин температура достижения величины $\alpha = 100\%$ повышается.

Можно предположить, что в низкотемпературной области 800–1120 К для образца № 1 и 800–1000 К для № 2 кинетика роста магнетика лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз. В высокотемпературной области 1150–1420 К для № 1 и 1030–1370 К для № 2 скорость роста ферромolibдата стронция обусловлена продолжительностью процесса, когда скорость реакции определяется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции. Если образовавшийся продукт обладает низкой подвижностью катионов и анионов, то гетерогенная реакция из адсорбционно-химической переходит в диффузионный режим, о чем свидетельствуют ниже приведенные результаты исследования.

При сравнении скоростей роста ферромolibдата стронция обнаружено, что как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной стадии величина $d\alpha/dt$ значительно выше в образцах № 2 и различие в скоростях растет до $(d\alpha/dt)_{\max}$ при увеличении температуры синтеза (рис. 1). Замечено, что для обоих образцов № 1, 2, повышая величину ϑ можно добиться существенного увеличения амплитудных значений $(d\alpha/dt)_{\max}$. При этом значения $(d\alpha/dt)_{\max} = f(T)$ с увеличением скорости нагрева смещаются в сторону больших температур, тогда как значения $(d\alpha/dt)_{\max} = f(\alpha)$ практически неизменны. На более низкую скорость химического взаимодействия в образцах № 1 указывают данные температур, при которых значения $(d\alpha/dt)_{\max}$ на $T = (120-130)$ К выше, а амплитудные величины $(d\alpha/dt)_{\max}$ на 0,15–0,1 ниже, чем в образцах № 2.

Для определения механизма кристаллизации SFMO в образцах № 1 и № 2 полученные зависимости $(d\alpha/dt) = f(\alpha)$ были нормированы относительно максимальной скорости процесса $(d\alpha/dt)_{\max}$ (рис. 2). Установлено, что зависимости $(d\alpha/dt)/(d\alpha/dt)_{\max} = f(\alpha)$ не являются гомотетичными в интервале $0,2 \leq \alpha \leq 1$. Максимальная скорость процесса роста SFMO в образце № 1 достигается при различных значениях α , а для образца № 2 при одном значении $\alpha \cong 0,61$.

В связи с тем, что величины $d\alpha/dt$ при $\alpha = 0,87$ для № 1 и $\alpha = 0,92$ для № 2 изменяются незначительно, а зависимость $\alpha = f(T)$ обусловлена продолжительностью процесса и зависит от скорости нагревания при синтезе образцов в политермическом режиме, то необходимо установить интервалы изменения α , при которых рост SFMO осуществляется по единому механизму. Для этого были введены граничные условия: $\gamma = 0$ при $\alpha = 0,2$ и $\gamma = 1$ при $\alpha = 0,87$ для № 1 и $\gamma = 0$ при $\alpha = 0,2$ и $\gamma = 1$ при $\alpha = 0,92$ для № 2.

Для образца № 2 обнаружено, что при использовании новых координат нормировки все кинетические кривые $(d\alpha/dt)/(d\alpha/dt)_{\max} = f(\gamma)$ становятся гомотетичными, что свидетельствует о единстве механизма кристаллизации SFMO в интервале $0,2 \leq \alpha \leq 0,92$ при фиксированной ско-

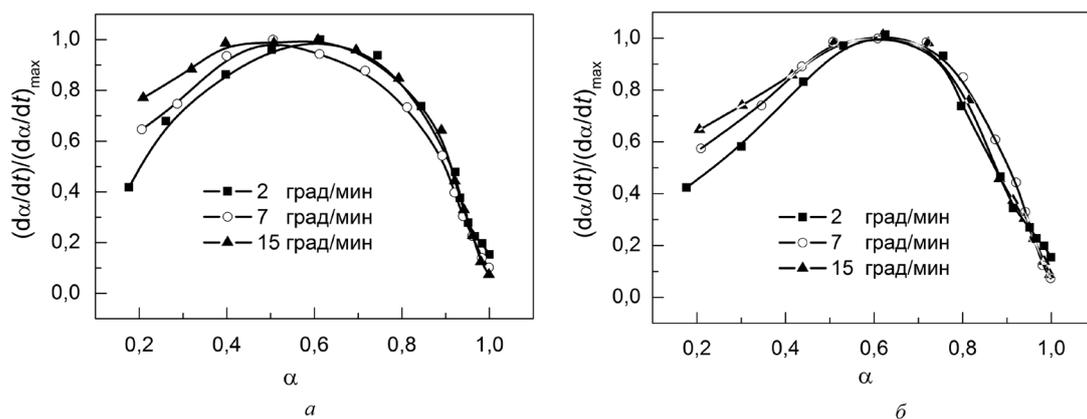


Рис. 2. Зависимости нормированной скорости изменения степени превращения SFMO от степени превращения α для разных образцов: *a* – образец № 1, синтезированный из смеси MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 ; *b* – образец № 2, синтезированный из смеси прекурсоров SrFeO_{3-x} , SrMoO_{4-y}

рости нагрева (рис. 3). На основании выше полученных результатов можно констатировать, что для исследуемых реакционных смесей № 1 и № 2 общей закономерностью является переход от кинетического режима взаимодействия к диффузионному, при котором происходит образование слоя продукта реакции и его рост с увеличением блокирующего действия. Однако следует указать, что для системы № 1 кинетическая стадия твердофазных взаимодействий является смешанной, с присутствием некоторой доли диффузионной части в виду образования промежуточных продуктов реакции и по мере увеличения α доля диффузионной части увеличивается.

Исходя из того, что в кинетическом режиме скорость реакции меняется по экспоненциальному закону $da/dt \sim \exp(-E/RT)$, а в диффузионном по степенному $da/dt \sim T^n$, то увеличение величин $(da/dt)_{\max}$ для системы № 2 обусловлено наличием преимущественно кинетического режима. На это также указывают гомотетичные кинетические кривые $(da/dt)/(da/dt)_{\max} = f(\gamma)$, построенные в новых координатах нормировки $\gamma = 0$ при $\alpha = 0,2$ и $\gamma = 1$ при $\alpha = 0,92$. Следует указать, что увеличение скорости роста SFMO в образце № 2 обусловлено несколькими причинами. Так, уменьшение содержания кислорода в SrFeO_{3-x} способствует дефектообразованию в анионной и катионной подрешетках этого соединения и соответственно увеличению диффузионной подвижности катионов при синтезе SFMO. Использование прекурсоров увеличивает плотность образцов из-за уменьшения длины диффузионного пробега реагентов в реакционную зону фазообразования и повышения количества частиц, участвующих в реакции, усиливая реакционную способность реагирующих веществ. Выше указанные причины содействуют не только ускорению роста SFMO и понижению температуры синтеза, а также формированию сверхструктурного упорядочения катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} в № 2 (рис. 4).

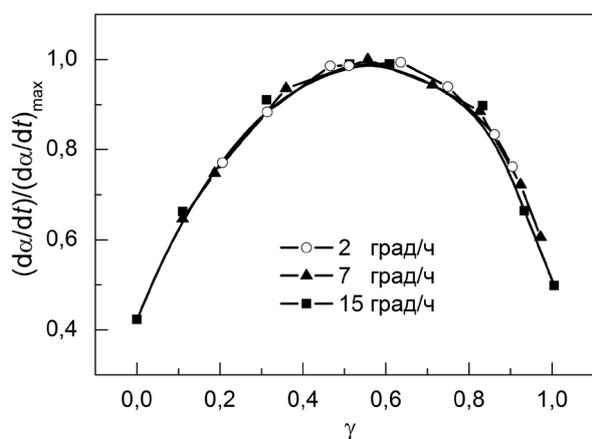


Рис. 3. Зависимость относительной скорости степени превращения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ от γ для образца № 2, синтезированного из смеси прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y}

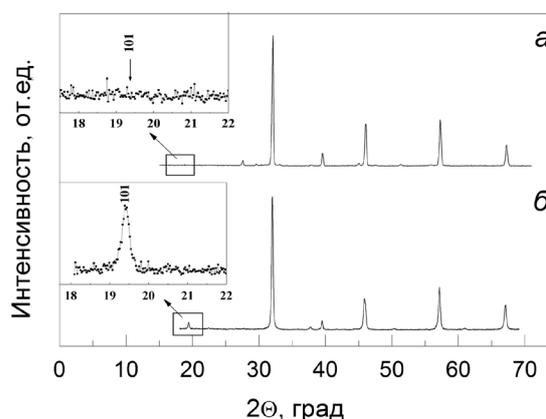


Рис. 4. Диффрактограммы образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$: *a* – образец № 1, синтезированный из смеси оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3 ; *b* – образец № 2, синтезированный из смеси прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y}

Заключение. Таким образом, на основании полученных результатов показано, что при синтезе образцов, состоящих из смеси исходных реагентов стехиометрического состава: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 и SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} , общей закономерностью является переход от кинетического режима взаимодействия к диффузионному, при котором происходит образование слоя продукта реакции и рост с увеличением его блокирующего действия. Однако следует указать, что для образцов, синтезированных из смеси исходных реагентов стехиометрического состава: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 , кинетическая стадия твердофазных взаимодействий является смешанной с присутствием некоторой доли диффузионной части, ввиду образования промежуточных продуктов реакции, и по мере увеличения α доля диффузионной части увеличивается. Использование частично восстановленных прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} с зернами субмикронной величины позволяет синтезировать однофазное соединение SFMO со сверхструктурным упорядочением катионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$. В этом случае значительно снижаются кинетические трудности фазообразования SFMO за счет увеличения диффузионной подвижности катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и уменьшения дальности их движения в реакционную зону.

Список использованной литературы

1. *Serrate, D.* Double perovskites with ferromagnetism above room temperature / D. Serrate, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19. – P. 1–86.
2. *Huang, Y.* Large low-field magnetoresistance effect in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / Y. Huang, H. Yamauchi, M. Karppinen // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 0725101–0725103.
3. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Ab initio calculations / V. Kanchana [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 2204041–22040414.
4. Influence of Oxygen Stoichiometry and Cation Ordering on Magnetoresistive Properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / M. Kalanda [et al.] // *Mater. Sci. Forum.* – 2010. – Vol. 636–637. – P. 338–343.
5. Interplay between phase formation mechanisms and magnetism in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ metal-oxide compound / N. Kalanda [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2011. – Vol. 6, N 5. – P. 463–469.
6. *Fang, T.-T.* Formation kinetics of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite / T.-T. Fang, J.-C. Lin // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 683–686.
7. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$ ($-1 < x < 0,25$) / D. Topwal [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 0944191–0944195.
8. Особенности фазовых превращений в процессе роста двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / Н. А. Каланда [и др.] // *ФТВД.* – 2010. – Т. 20, № 2. – С. 52–62.

Поступило в редакцию 10.06.2015

УДК 541.64:544.6.018.47-036.5:543.429.23

О. В. ШАХНО, Л. П. КРУЛЬ

ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ ПРИ ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ

(Представлено академиком А. В. Бильдюкевичем)

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

Установлено, что при тепловом старении полиэлектrolитных гидрогелей на основе карбоксилированного и сульфонируемого полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома (III), основной причиной их деградации является превращение межмолекулярного комплекса хром (III)–полимер во внутримолекулярный, а в минерализованной воде – высаживание полимерных солей. Разрушение гидрогеля происходит при достаточно высоком содержании карбоксилатных групп, образующихся в результате гидролиза амидных или замещенных амидных групп макромолекул. Методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H обнаружено, что гидролиз функциональных групп в гидрогеле, содержащем сульфогруппу, протекает медленнее, что приводит к его более высокой устойчивости к тепловому старению по сравнению с гидрогелем на основе карбоксилированного полиакриламида.

Ключевые слова: карбоксилированный полиакриламид, сульфонируемый полиакриламид, ацетат хрома(III), полиэлектrolитный гидрогель, тепловое старение, ЯМР.

A. V. SHAKHNO, L. P. KRUL

DEGRADATION PECULIARITIES OF POLYELECTROLYTE HYDROGELS BASED ON FUNCTIONALIZED POLYACRYLAMIDE DURING THERMAL AGING

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

The transformation of the intermolecular complex of chromium (III)–polymer into the intramolecular one was revealed to be the main reason for degradation of polyelectrolyte hydrogels based on sulfonated and carboxylated polyacrylamides crosslinked by chromium (III) acetate during thermal aging, while the mineralized water addition caused polymer salts to precipitate. Hydrogel destruction occurred at a relatively high content of carboxylate groups formed due to the hydrolysis of amide or substituted amide groups. NMR ^{13}C and NMR ^1H spectroscopy showed that the hydrolysis of the functional groups in polyelectrolyte hydrogel containing a sulfo group proceeded slowly, thus resulting in a higher resistance to thermal aging as compared to that based on carboxylated polyacrylamide.

Keywords: carboxylated polyacrylamide, sulfonated polyacrylamide, chromium (III) acetate, polyelectrolyte hydrogel, thermal degradation, NMR.

Введение. Полиэлектrolитные гидрогели (ПЭГГ) представляют собой водно-полимерные системы на основе химически или физически сшитых макромолекул [1]. Благодаря способности удерживать до нескольких килограммов воды на 1 г сухого полимера они находят широкое применение в различных областях, в том числе в технологиях нефтедобычи при извлечении остаточной нефти из заводненных пластов [2; 3]. В последнем случае обычно используют ПЭГГ на основе функционализованного полиакриламида (ПАА), макромолекулы которого содержат карбоксилатные функциональные группы. Формирование ПЭГГ происходит непосредственно в нефтяных пластах. В его основе лежит получение металлополимерных межмакромолекулярных комплексов за счет взаимодействия карбоксилатных групп цепей функционализованного ПАА с катионами многовалентных металлов, чаще всего хрома (III) [4; 5]. Источником катионов хрома (III) обычно является ацетат хрома (III) (АХ), вводимый в раствор полимера непосредственно перед закачкой его в пласты. При формировании ПЭГГ на основе функционализован-

ного ПАА концентрацию полимера подбирают таким образом, чтобы обеспечить эффективное образование межмолекулярных комплексов. Повышение нефтеотдачи обусловлено тем, что вязкость образующегося ПЭГГ превышает вязкость нефти, вследствие чего закачиваемая вода вытесняет именно нефть.

В пластовых условиях, т. е. при повышенных температурах и в присутствии катионов, обуславливающих жесткость природной воды, в ПЭГГ могут происходить различные процессы, приводящие к их разрушению и потере основного функционального свойства – способности обеспечивать низкую текучесть водного раствора. Прежде всего это процессы деградации ПЭГГ в результате термоокислительной деструкции макромолекул [6], роль которой особенно значительна при высоких пластовых температурах. Кроме того, при тепловом старении даже при относительно невысоких температурах в макромолекулах не исключен гидролиз амидных и замещенных амидных групп, сопровождающийся повышением содержания карбоксилатных групп. В результате накопления карбоксилатных групп в макромолекулах также может произойти деградация ПЭГГ. Причиной этого может быть превращение межмолекулярных комплексов во внутримолекулярные. Кроме того, если в воде присутствуют катионы металлов, обуславливающие ее жесткость, может происходить высаживание сшитого полимера [7]. Однако количественные данные относительно изменения содержания карбоксилатных групп в ПЭГГ на основе функционализированных ПАА при тепловом старении отсутствуют, что не позволяет выделить вклад механизмов разрушения гидрогеля, связанных с протеканием гидролиза. Ранее [4; 5] была показана возможность количественного определения содержания карбоксилатных групп в ПЭГГ на основе функционализированного ПАА с использованием метода спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Цель работы – определение изменения содержания карбоксилатных групп в ПЭГГ на основе карбоксилированного и сульфонируемого ПАА (КПАА и СПАА соответственно), сшитых АХ, происходящего в результате теплового старения гидрогеля, и анализ причин, приводящих к потере его способности обеспечивать низкую текучесть систем полимер–вода.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования были КПАА марки Alco-flood 254S производства фирмы BASF (Германия), СПАА марки AN-125 VLM производства фирмы SNF Floerger (Франция), а также ПЭГГ на их основе, сшитые АХ. Использованный КПАА является анионным водорастворимым биполимером акриламида с акрилатом натрия со средне-вязкостной молекулярной массой $\langle M_v \rangle$, равной $3,7 \cdot 10^5$ Да и содержанием карбоксилатных групп 3 мол. %. СПАА представляет собой анионный водорастворимый терполимер акриламида с акрилатом натрия и натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (NaAMПС) с $\langle M_v \rangle$, равной $2 \cdot 10^6$ Да, и содержит 3 мол. % карбоксилатных групп и 22 мол. % замещенных амидных групп (сульфогрупп). В работе использовали АХ производства ЗАО «Петрохим» (РФ) в виде 44 %-ного водного раствора.

Анализ химического состава ПЭГГ проводили методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H . Образцы для записи спектров готовили непосредственно в ампулах ЯМР диаметром 5 мм. Несшитые КПАА и СПАА использовали в виде 10 %-ных растворов в дейтерированной воде. При получении ПЭГГ к 10 %-ному раствору КПАА и СПАА в дейтерированной воде добавляли АХ в количестве, соответствующем отношению $\text{Cr}(\text{III}) : \text{COO}^-$, равному 1 : 3, при котором происходит связывание всех карбоксилатных групп в КПАА и СПАА [4; 5]. Смеси перемешивали до однородного состояния, и полученный раствор нагревали при 90 °С в течение времени, соответствующего началу гелеобразования (60 и 120 мин для КПАА и СПАА соответственно).

Тепловое старение исследуемых образцов проводили путем нагревания в запаянных ампулах при 90 °С в течение 45 суток.

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H записывали на спектрометре Avance-500 Bruker с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 125,8 МГц и 500 МГц на ядрах ^1H . При регистрации спектров ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H использовали следующие параметры: SI = 32k, RD = 0,5 с, AQT = 0,5 с, NS = 70000, Inverse gated. Для отнесения линий были записаны спектры с переносом поляризации (DEPT). Содержание функциональных групп в сополимерах определяли по интегральной интенсивности I линий, которые обусловлены химическим сдвигом (δ) атомов углерода, входящих в состав этих групп. Относительная ошибка определения их содержания не превышала 7 % с надежностью 0,95.

Значения $\langle Mv \rangle$ для КПАА и продукта его старения были определены при 20 °С в 3 масс. %-ном растворе NaCl с использованием констант Марка–Куна, взятых из работы [8].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены фрагменты спектров ЯМР ^{13}C ПЭГГ на основе КПАА и СПАА, подвергнутых тепловому старению. Для сравнения на нем также приведены фрагменты спектров образцов исходных несшитых полимеров после старения. Приведенные спектры отличаются от спектров нестаренных образцов [4; 5] не только интенсивностью сигналов, относящихся к атомам углерода, но и появлением новых сигналов. Последнее наблюдается только в случае СПАА и ПЭГГ на его основе. Отнесение наблюдаемых сигналов (за исключением тех, которые характерны только для состаренных образцов СПАА и ПЭГГ на его основе) к тем или иным атомам углерода проведено как в работах [4; 5] и проиллюстрировано на рис. 1 обозначением соответствующих атомов углерода буквой С с цифровым индексом от 1 до 12. Сигналы при 180 и 25 м. д., обозначенные на рис. 1, б и 1, г как COO^- (AcO^-) и CH_3 , относятся к атомам углерода в АХ.

Видно, что линии в спектрах состаренных ПЭГГ на основе КПАА (рис. 1, б) и СПАА (рис. 1, г) при неизменности химического сдвига оказываются более широкими по сравнению с линиями в спектрах продуктов старения несшитых полимеров (рис. 1, а, в). Ранее уширение линий наблюдалось при формировании ПЭГГ из КПАА и СПАА [4; 5]. Следовательно, образовавшийся при формировании ПЭГГ комплекс Cr (III) с карбоксилатными группами полимера в результате старения при 90 °С в течение 45 дней сохраняется, об этом же свидетельствует отсутствие синерезиса при тепловом старении.

Для определения концентрации функциональных групп в КПАА и ПЭГГ на его основе использовали отношение интегральных интенсивностей линий $I_{183,9} / I_{180,9}$ и $I_{46,0} / I_{43,3}$, а в СПАА и соответствующих гидрогелях – отношение $I_{183,9} / I_{180,9} / I_{177,2}$.

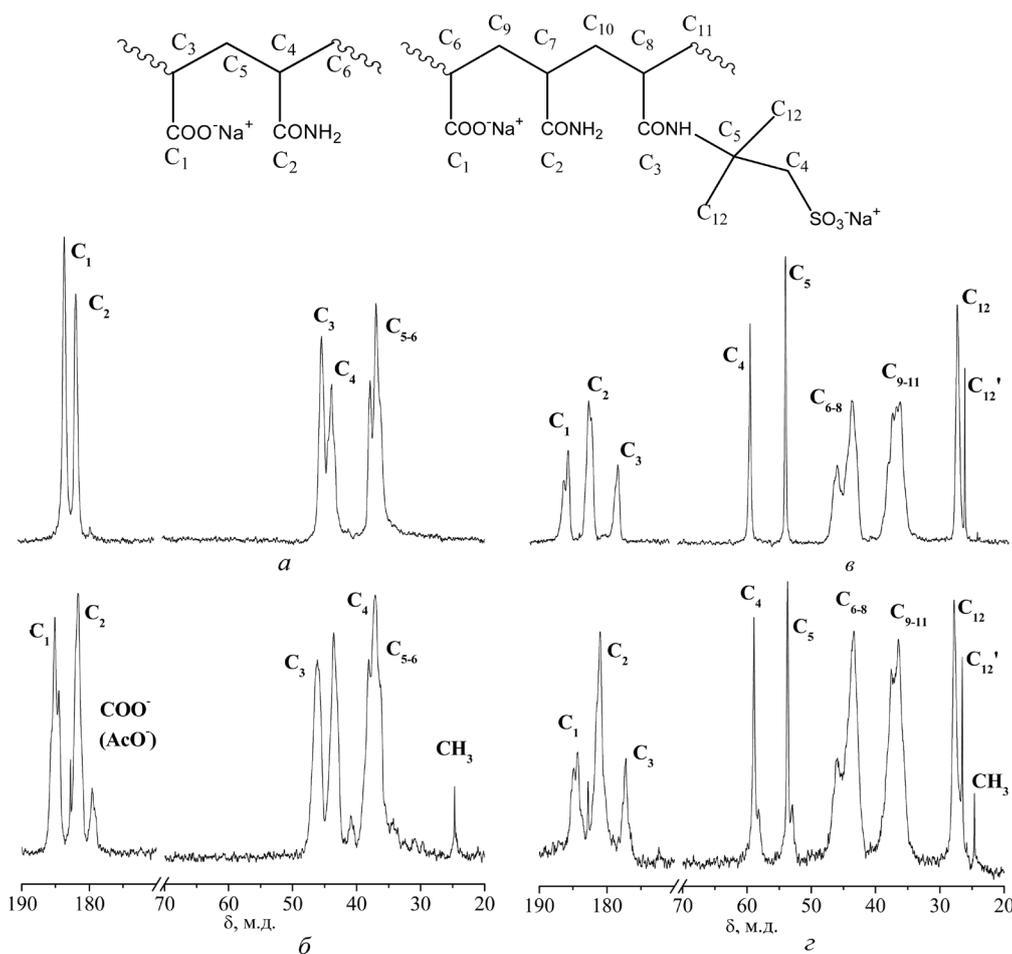


Рис. 1. Фрагменты спектра ЯМР ^{13}C продуктов старения 10 %-ных растворов КПАА (а), ПЭГГ на основе КПАА (б), СПАА (в), ПЭГГ на основе СПАА (г)

Из данных, приведенных в таблице, следует, что в продукте старения ПЭГГ на основе КПАА содержание карбоксилатных групп составляет 47 мол. %, что значительно выше, чем в нестаренном ПЭГГ. Связанными с Сг (III) остается только 3 мол. % карбоксилатных групп. Возрастание концентрации карбоксилатных групп в макромолекулах является следствием произошедшего гидролиза амидных групп. Отметим, что содержание карбоксилатных групп в несшитом состаренном КПАА (52 мол. %) несколько выше по сравнению с состаренным ПЭГГ. Вероятной причиной, обуславливающей более низкое содержание карбоксилатных групп в случае ПЭГГ на основе КПАА по сравнению с несшитым КПАА, является более низкая конформационная подвижность цепей в случае сшитого полимера.

Изменение химического состава функционализированных полиакриламидов в водных растворах и ПЭГГ на их основе при тепловом старении

Содержание функциональной группы, мол. %	КПАА		ПЭГГ на основе КПАА		СПАА		ПЭГГ на основе СПАА	
	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
COO ⁻	3	52	3	47	3	32	3	32
CONH ₂	97	48	97	53	75	49	75	49
CONHR	–	–	–	–	22	19	22	19

Содержание карбоксилатных групп в продукте старения ПЭГГ на основе СПАА составляет 32 мол. %, что, во-первых, значительно ниже, чем в продукте старения ПЭГГ на основе КПАА, и, во-вторых, не отличается от содержания карбоксилатных групп в продукте старения несшитого (таблица). Основная часть карбоксилатных групп в ПЭГГ также остается не связанными с Сг (III). Возрастание концентрации карбоксилатных групп в СПАА и ПЭГГ на его основе по сравнению с нестаренными образцами является следствием произошедшего гидролиза не только амидных групп, но и замещенных амидных групп, присутствующих в макромолекулах СПАА. Содержание карбоксилатных групп в ПЭГГ на основе СПАА возросло меньше чем в полтора раза по сравнению с гидрогелем на основе КПАА из-за наличия объемных замещенных амидных групп.

Отметим, что на рис. 1, в и з, на которых представлены фрагменты спектра ЯМР ¹³C продукта старения СПАА и ПЭГГ на основе, четко наблюдается линия и в более слабом поле, чем в поле, соответствующем линии C₁₂, которая отсутствует в спектре нестаренного СПАА. Принадлежит она атому C'₁₂ продукта гидролиза замещенной амидной группы. Отсутствие линий C'₄ и C'₅ в спектрах связано с наложением их на линии C₄ и C₅ соответственно. Количество замещенных амидных групп, которые подверглись гидролизу, составляет примерно 14 %.

ЯМР ¹H спектры КПАА, СПАА и ПЭГГ на их основе, записанные до и после теплового старения (рис. 2, рис. 3), позволили не только подтвердить результаты, полученные методом спектроскопии ЯМР ¹³C, но и получить дополнительную информацию о гидролизе замещенных амидных групп при старении. Кроме того, они дали возможность обнаружить снижение молекулярной массы цепей в ПЭГГ на основе СПАА. Наблюдаемые сигналы относятся к различным атомам водорода присутствующих в основной цепи и функциональных группах макромолекул и обозначены буквами а–е (рис. 2, рис. 3) с цифровыми индексами от 1 до 3. Химические сдвиги всех линий хорошо соотносятся со значениями δ, приведенными в [9]. Сигнал при 1,6 м. д. принадлежит к СН₃ группе ацетата натрия, а пик при 4,6 м. д. – атомам водорода дейтерированной воды (с₂) [10]. Появление пика НОД объясняется протонным обменом между D₂O и подвижными протонами полимера.

Спектры ЯМР ¹H нестаренных и состаренных ПЭГГ на основе КПАА и СПАА отличаются от соответствующих спектров несшитых полимеров. Во-первых, в спектре появляется новая мало интенсивная линия, относящаяся к СН₃ группе ацетата натрия. Во-вторых, отмечается уширение всех линий, что, как и уширение линий в спектрах ЯМР ¹³C при переходе от несшитого полимера к ПЭГГ, объясняется образованием комплекса Сг (III) с карбоксилатными группами полимера. ЯМР ¹H спектры состаренных КПАА и СПАА (рис. 2, в, рис. 3, в), а также ПЭГГ на основе КПАА и СПАА (рис. 2, з, рис. 3, з) отличаются от спектров нестаренных КПАА, СПАА

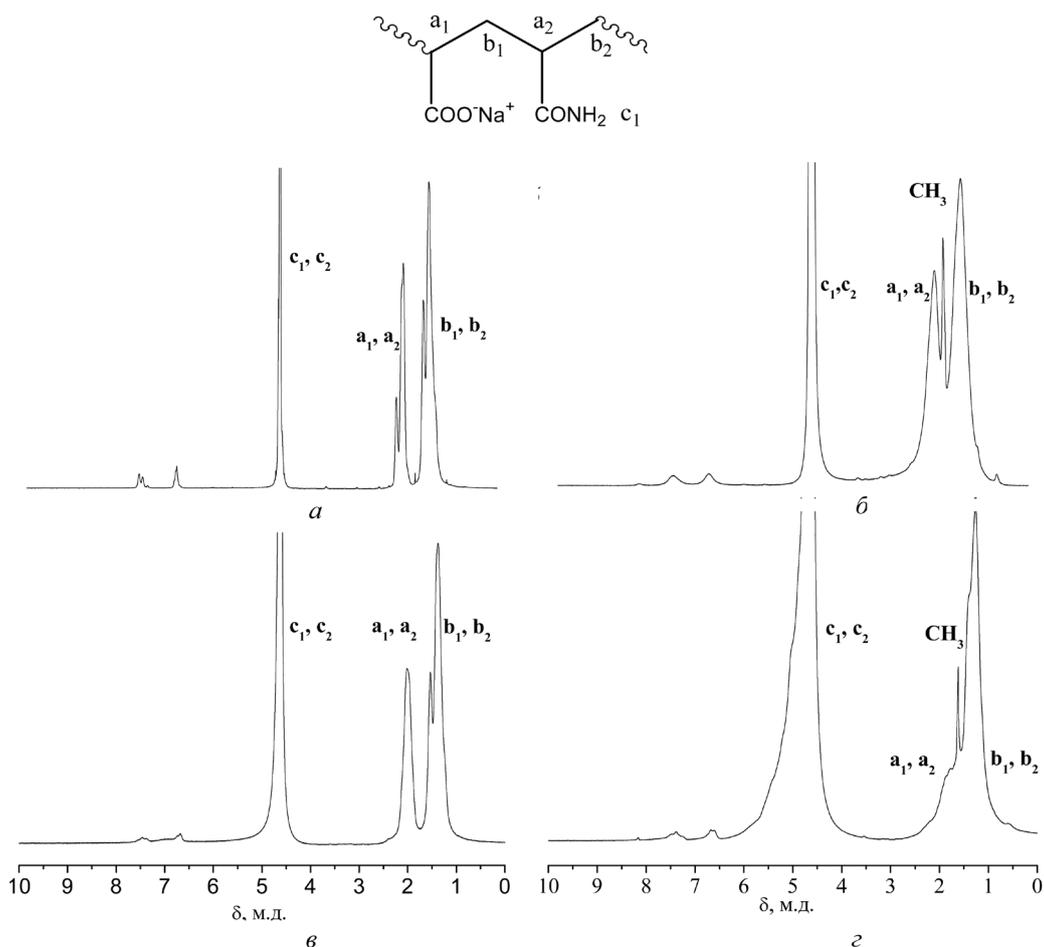


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H 10 %-ных растворов КПАА (а, в) и ПЭГГ на основе КПАА (б, г) до (а, б) и после (в, г) старения

и гидрогелей увеличившейся интенсивностью сигнала атома водорода a_1 СН группы акрилатного звена, что свидетельствует об увеличении содержания карбоксилатных групп при тепловом старении. Следовательно, возрастание содержания карбоксилатных групп при тепловом старении КПАА и ПЭГГ на его основе проявляется не только в спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 1, таблица), но и в спектрах ЯМР ^1H . Уширение линий при переходе от нестаренных образцов к состаренным является результатом изменения электронного окружения атомов водорода, которое может происходить не только вследствие комплексообразования, но и в результате расширения молекулярно-массового распределения, которое обычно протекает параллельно со снижением усредненной длины цепи. Поскольку при старении КПАА средневязкостная молекулярная масса действительно уменьшилась почти в полтора раза (с $3,7 \cdot 10^5$ до $2,6 \cdot 10^5$ г/моль), можно с большой долей уверенности утверждать, что наблюдаемое уширение линий является результатом расширения молекулярно-массового распределения цепей полимера при тепловом старении. Кроме того, ^1H спектры ПЭГГ на основе СПАА и СПАА после старения отличаются от соответствующих спектров нестаренных образцов наличием новых линий d' и e' , которые накладываются на сигналы атомов водорода d и e , относящихся к продукту гидролиза замещенной амидной группы. Можно отметить, что сигнал e' по сравнению с другими сигналами имеет чрезвычайно малую ширину, что доказывает низкомолекулярную природу образующегося продукта, которым является натриевая соль 2-амино-2-метилпропансульфокислоты.

Таким образом, установлено, что при тепловом старении ПЭГГ на основе КПАА и СПАА, даже в относительно мягких условиях (45 суток в дистиллированной воде при 90°C), когда разрушения гидрогеля не происходит, а деструкция цепей незначительна, в макромолекулах функционализированного ПАА накапливаются карбоксилатные группы. Известно, что скорость фор-

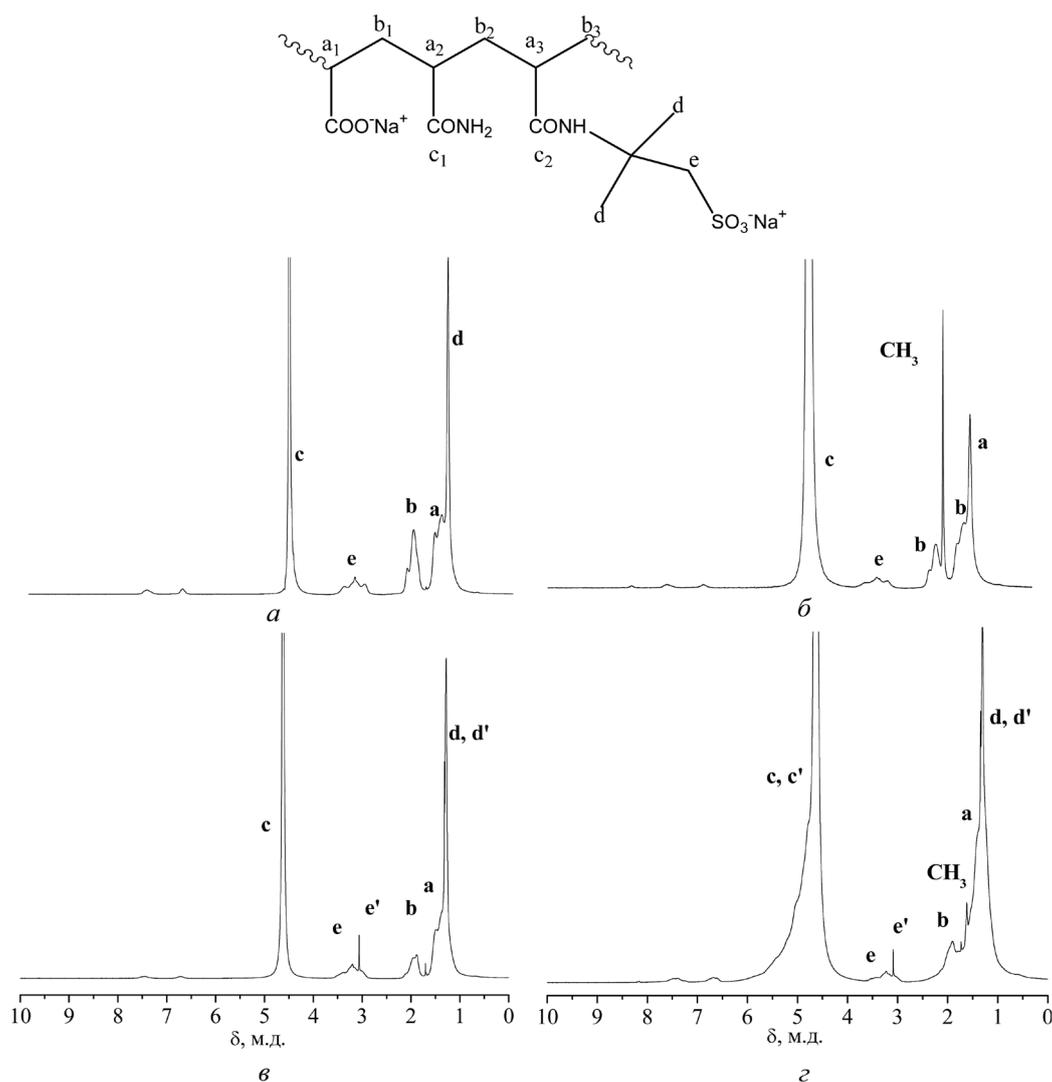


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H 10 %-ных растворов СПАА (а, в) и ПЭГГ на основе СПАА до (а, б) и после (в, г) старения

мирования комплексных соединений хрома (III) с карбоксилатными группами пропорциональна концентрации карбоксилатных групп в степени 0,8 [11]. Процессы формирования комплексов, также их превращения из межмолекулярных во внутримолекулярные являются равновесными, при этом внутримолекулярный комплекс термодинамически более выгоден. Однако для превращения межмолекулярного комплекса во внутримолекулярный необходима не только высокая концентрация карбоксилатных групп, но и время, достаточное для протекания этого процесса при данной температуре. Разрушение ПЭГГ, исследованных в настоящей работе, могло бы быть достигнуто при увеличении температуры и/или продолжительности теплового старения.

Установленный в настоящей работе механизм разрушения ПЭГГ, связанный с переходом межмолекулярных комплексов во внутримолекулярные, позволяет объяснить, почему в практике нефтедобычи при выборе химической природы ПЭГГ для повышения нефтеотдачи при высоких пластовых температурах предпочтение отдается ПЭГГ на основе СПАА. Очевидно, что это обусловлено тем, что процесс накопления карбоксилатных групп, протекающий в нем при тепловом старении и приводящий к деградации гидрогеля вследствие превращения межмолекулярного комплекса во внутримолекулярный, идет медленнее. Причиной этого является то, что в ПЭГГ на основе СПАА в основном гидролизует амидная группа, а замещенная амидная группа подвергается гидролизу лишь в незначительной степени.

ПЭГГ на основе функционализированных ПАА, повышающие нефтеотдачу, эксплуатируются при температурах до 140 °С. В таких жестких условиях возрастает роль процессов термоокисли-

тельной деструкции, приводящих к разрыву цепей. Молекулярная масса функционализованного ПАА при этом убывает по экспоненте [12]. Обычно процессы термоокисления в пластовых условиях связывают с присутствием растворенного в воде кислорода [6; 13]. Вклад термоокислительной деструкции в процесс разрушения ПЭГГ увеличивается и при снижении концентрации полимера в растворе, что обусловлено снижением концентрации узлов сетки.

В нефтяных пластах присутствует не дистиллированная, а минерализованная вода с высоким содержанием солей кальция и магния [14]. При этом наиболее значительным может оказаться вклад механизма разрушения ПЭГГ, связанного с высаждением в виде полимерной соли продуктов их старения. ПЭГГ на основе СПАА из-за наличия сульфогрупп будет высаждаться при более высоких концентрациях солей кальция и магния, чем ПЭГГ на основе КПАА. Вклад этого механизма также будет возрастать при увеличении концентрации полимера в растворе.

Заключение. Установлено, что деградация полиэлектролитных гидрогелей на основе функционализованного полиакриламида, сшитых ацетатом хрома (III), которые используются в нефтедобыче для повышения нефтеотдачи пластов, происходит как вследствие термоокислительной деструкции, приводящей к разрыву цепей, так и в результате других процессов, вызванных превращением функциональных групп макромолекул в карбоксилатные при гидролизе.

Показана возможность использования метода ЯМР ^{13}C для определения изменения содержания карбоксилатных групп при старении полиэлектролитных гидрогелей на основе карбоксилированного и сульфонируемого полиакриламида.

Доказано, что накопление карбоксилатных групп, происходящее в полиэлектролитных гидрогелях на основе сульфонируемого полиакриламида при тепловом старении и приводящее к их деградации вследствие превращения межмолекулярного комплекса во внутримолекулярный, вследствие низкой скорости гидролиза замещенной амидной группы протекает медленнее, чем в гидрогелях на основе карбоксилированного полиакриламида. В минерализованной воде с высоким содержанием солей кальция и магния существенное значение приобретают процессы разрушения полиэлектролитных гидрогелей, связанные с высаждением продуктов их старения в виде полимерной соли.

Авторы выражают искреннюю благодарность кандидату химических наук доценту Е. Д. Скаковскому и кандидату химических наук Л. Ю. Тычинской за регистрацию спектров и за ценные замечания при обсуждении результатов.

Список использованной литературы

1. Куренков, В. Ф. Водорастворимые полимеры акриламида / В. Ф. Куренков // Соросовский образовательный журн. – 1997. – № 5. – С. 48–53.
2. Lockhart, T. P. New chemistry for the placement of chromium(III)/polymer gels in high-temperature reservoirs / T. P. Lockhart, P. Albonico // SPE Prod. Facil. – 1994. – Vol. 9, N 4. – P. 273–279.
3. Lockhart, T. P. Chemical properties of chromium / polyacrylamide gels / T. P. Lockhart // SPE Adv. Tech. Ser. – 1994. – Vol. 2, N 2. – P. 199–205.
4. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома (III) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C / Л. П. Круль [и др.] // Жур. общ. хим. – 2013. – Т. 83, № 11. – С. 1829–1834.
5. Шахно, О. В. Состав макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома (III) / О. В. Шахно, Е. В. Гринюк, Л. П. Круль // Докл. НАН Беларуси. – 2013. – Т. 57, № 3. – С. 63–69.
6. Owen, A. T. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions / A. T. Owen, P. D. Fawell, J. D. Swift // Int. J. Miner. Process. – 2007. – Vol. 84, N 1. – P. 3–14.
7. Кабо, В. Я. Осаждение гидролизированных полиакриламидов солями щелочноземельных металлов / В. Я. Кабо, В. П. Городнев // ВМС. – 1977. – Т. 19, № 5. – С. 1278–1282.
8. Klein, J. Molecular weight determination of poly (acrylamide) and poly (acrylamide-co-sodium acrylate) / J. Klein, K. D. Conrad // Makromol. Chem. – 1978. – Vol. 179, N 6. – P. 1635–1638.
9. Mahdavian, A. R. Kinetic study of radical polymerization. III. Solution polymerization of acrylamide by $^1\text{H-NMR}$ / A. R. Mahdavian, M. Abdollahi, H. R. Bijanzadeh // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 93, N 5. – P. 2007–2013.
10. Gottlieb, H. E. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities / H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman // J. Org. Chem. – 1997. – Vol. 62, N 21. – P. 7512–7515.
11. Montanari, L. Kinetics and mechanism of the reaction of hydrated chromium (III) with partially hydrolyzed polyacrylamide / L. Montanari, R. Scotti, T. P. Lockhart // Macromolecules. – 1994. – Vol. 27, N 12. – P. 3341–3348.
12. Низкотемпературная деструкция сополимеров акриламида с акрилатом натрия в водных растворах под влиянием свободных радикалов / В. Ф. Куренков [и др.] // Химия и компьютерное моделирование: Бутилеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 42–44.
13. Kevin, J. Thesis (Ph. D.) / J. Kevin. – Polytechnic. Huddersfield, 1989.
14. Сыркин, А. М. Химия воды / А. М. Сыркин, Н. Е. Максимова, Л. Г. Сергеева. – Уфа: УГНТУ, 2007.

Поступило в редакцию 12.10.2015

УДК 547.296.21:539.216.2

А. Е. СОЛОМЯНСКИЙ¹, С. А. ФИЛАТОВ², академик В. Е. АГАБЕКОВ¹

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ТРИАКОНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

¹*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь
solasy@mail.ru; agabekov@ichnm.basnet.by*

²*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
zhavn@ichnm.basnet.by*

Исследованы трибологические свойства композиционных монослоев Ленгмюра–Блоджетт на основе триаконтановой кислоты (ТК) с углеродными нанотрубками (УНТ). Установлено, что наибольшую износостойчивость в процессе трения имеет композиционное покрытие, полученное из суспензии УНТ и ТК с их массовым соотношением 1,0 : 1,0.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт, триаконтановая кислота, углеродные нанотрубки, износостойчивость, микротрибометр.

A. E. SALAMIANSKI¹, S. A. FILATOV², V. E. AGABEKOV¹

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF LANGMUIR–BLODGETT FILMS OF TRIACONTANOIC ACID WITH CARBON NANOTUBES

¹*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
solasy@mail.ru; agabekov@ichnm.basnet.by*

²*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
zhavn@ichnm.basnet.by*

The tribological behavior of Langmuir–Blodgett composite monolayers of triacontanoic acid (TA) with carbon nanotubes (CNT) was studied. It was found that the highest wear stability against the mechanical influence of steel indenter was observed for the composite coating formed from the suspension of CNT and TA in the weight ratio 1.0 : 1.0.

Keywords: Langmuir–Blodgett films, triacontanoic acid, carbon nanotubes, wear stability, microtribometer.

Введение. При миниатюризации прецизионных узлов трения необходимы более эффективные износостойчивые покрытия [1]. Одним из подходов, позволяющих улучшить триботехнические характеристики таких узлов трения, является использование в качестве защитных покрытий композиционных слоев Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе высших жирных кислот с частицами графита, аморфного углерода или дисульфида молибдена, формирование которых не требует вакуумирования и высоких температур [1; 2]. Композиционные ленгмюровские слои амфифильных соединений с неорганическими частицами представляют собой плотноупакованные структуры, сформированные на водной поверхности, которые после их переноса на твердую подложку методом ЛБ образуют бездефектные моно- и мультислойные пленки [2; 3]. Ранее было установлено, что износостойчивость монослоя триаконтановой кислоты в 5,1 и 1,7 раза выше, чем у монослоев стеариновой и бегеновой кислот соответственно [3].

Цель данной работы – разработать защитные покрытия для прецизионных узлов трения на основе композиционных пленок ЛБ триаконтановой кислоты (ТК) с углеродными нанотрубками (УНТ).

Материалы и методы исследования. Пленки ЛБ получали на кремниевой и стальной поверхностях методом горизонтального осаждения (ГО), который позволяет сформировать более

упорядоченные и бездефектные монослои по сравнению с традиционной технологией ЛБ независимо от химической структуры амфифильных соединений и размера неорганических частиц [2–4].

Монослои ТК ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$, Acros Organics) и ТК–УНТ формировали на кремниевых и стальных подложках прямоугольной формы площадью $\sim 2 \text{ см}^2$. Кремниевые пластины предварительно гидрофилизировали при 320 К в течение 15 мин в смеси $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$ в объемном соотношении 5 : 1 : 1 соответственно, после гидрофиллизации их промывали бидистиллированной водой и сушили в токе азота. Стальные подложки (сталь 12X17) несколько раз промывали хлороформом. Для измерения изотерм сжатия «поверхностное давление–площадь на молекулу» (π -А) ленгмюровских монослоев ТК и ТК–УНТ, а также получения покрытий методом ГО при поверхностном давлении 30 мН/м использовали установку LT-201 [4]. Композиционные слои ТК с УНТ (средний диаметр 35 нм, длина 1,6–3 мкм, тип «рыбья кость», получены методом каталитического пиролиза углеводородов [5]) формировали из суспензии УНТ в хлороформенном растворе ТК. Углеродные нанотрубки диспергировали в растворе ТК с концентрацией 1,0 мг/мл в течение 15 мин в ультразвуковой ванне (Сапфир, Россия) при частоте 35 кГц. Масса навесок УНТ в полученных дисперсиях составляла 0,1, 0,5, 1,0 и 2,0 мг.

Триботехнические испытания покрытий осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа RPT-02 (ИММС им. В. А. Белого НАН Беларуси), регистрируя изменение коэффициента трения (k_f) стального индентора по образцу в зависимости от числа циклов скольжения [3; 6]. Реализованная в приборе схема трения «сфера–плоскость» позволяет исключить влияние наклона индентора (сферы) и пластины на геометрию контакта [6]. Условия тестирования: приложенная нагрузка 0,5 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм (сталь 95X18) с шероховатостью $R_a \sim 0,1 \text{ мкм}$, длина хода индентора 3 мм, его линейная скорость 4 мм/с. Граничным условием проведения эксперимента являлось значение $k_f \sim 0,4$ и 0,5 для покрытий на кремнии и стали соответственно [2; 3].

Морфологию композиционных слоев исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Supra 55 (Carl Zeiss, Германия). Шероховатость немодифицированных стальных и кремниевых пластин измеряли на профилометре M2 (Mahr, Германия).

Результаты и их обсуждение. Минимальная эффективная посадочная площадка молекул ленгмюровских слоев ТК–УНТ (A_0) составляет $\sim 0,20, 0,21, 0,22$ и $0,26 \text{ нм}^2$ при массе УНТ в хлороформенном растворе ТК: 0,1, 0,5, 1,0 и 2,0 мг (рис. 1). Увеличение A_0 по сравнению с ленгмюровским монослоем ТК, для которого $A_0 \sim 0,18 \text{ нм}^2$ (рис. 1, кривая 1), свидетельствует о встраивании УНТ и их агрегатов в структуру пленки ТК (рис. 2). При нагрузке 0,5 Н поверхность природного оксидного слоя разрушалась за первый цикл скольжения (рис. 3, кривая 1). Износ кремниевой подложки, модифицированной монослоями ТК и ТК–УНТ, полученными из суспензий с массовым соотношением УНТ и ТК 0,1 : 1,0, 0,5 : 1,0, 1,0 : 1,0 и 2,0 : 1,0, происходит после $\sim 826, 1120, 1560, 2680$ и 1270 циклов скольжения соответственно (рис. 3). Увеличение износоустойчивости композиционного покрытия ТК–УНТ по сравнению со стабильностью в процессе трения монослоя ТК, возможно, связано с тем, что УНТ и их агрегаты остаются в зоне контакта поверхностей и предохраняют их от разрушения [2]. Наибольшую износоустойчивость имеет покрытие ТК–УНТ, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0 : 1,0 (рис. 3, кривая 5). Увеличение в нем количества УНТ приводит к уменьшению стабильности монослоя в процессе

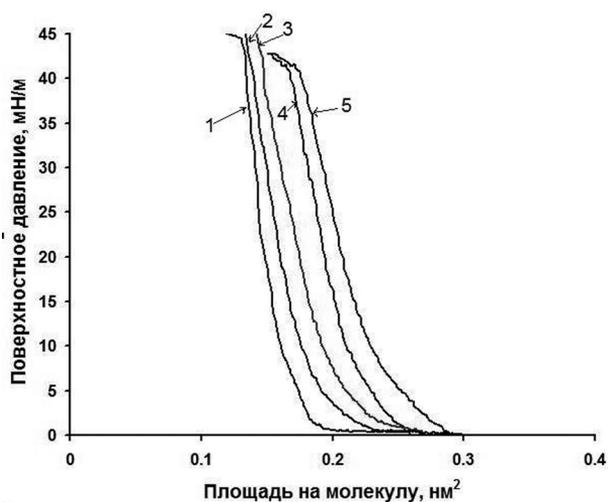


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления от площади на молекулу на водной поверхности для исходного монослоя ТК и композиционных монослоев ТК–УНТ с соответствующим массовым соотношением: 1 – 1,0 : 0,0; 2 – 1,0 : 0,1; 3 – 1,0 : 0,5; 4 – 1,0 : 1,0; 5 – 1,0 : 2,0

природного оксидного слоя разрушалась за первый цикл скольжения (рис. 3, кривая 1). Износ кремниевой подложки, модифицированной монослоями ТК и ТК–УНТ, полученными из суспензий с массовым соотношением УНТ и ТК 0,1 : 1,0, 0,5 : 1,0, 1,0 : 1,0 и 2,0 : 1,0, происходит после $\sim 826, 1120, 1560, 2680$ и 1270 циклов скольжения соответственно (рис. 3). Увеличение износоустойчивости композиционного покрытия ТК–УНТ по сравнению со стабильностью в процессе трения монослоя ТК, возможно, связано с тем, что УНТ и их агрегаты остаются в зоне контакта поверхностей и предохраняют их от разрушения [2]. Наибольшую износоустойчивость имеет покрытие ТК–УНТ, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0 : 1,0 (рис. 3, кривая 5). Увеличение в нем количества УНТ приводит к уменьшению стабильности монослоя в процессе



Рис. 2. СЭМ изображения композиционного монослоя ТК–УНТ, полученного из суспензии с массовым соотношением компонентов 1,0 : 1,0: *а* – УНТ, *б* – агломерат УНТ

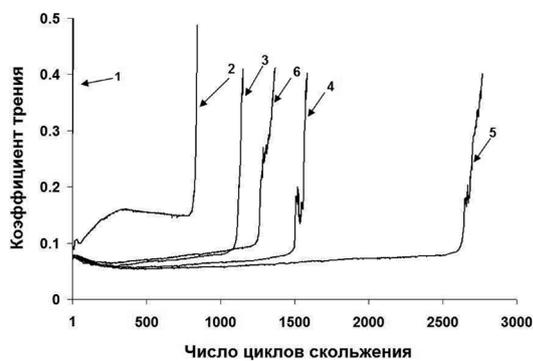


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная кремниевая поверхность; 2 – монослой ТК, композиционные монослои ТК–УНТ с соответствующим массовым соотношением: 3 – 1,0 : 0,1; 4 – 1,0 : 0,5; 5 – 1,0 : 1,0; 6 – 1,0 : 2,0

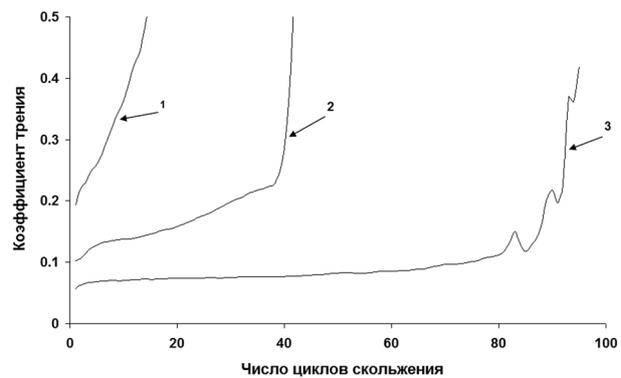


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная стальная поверхность, 2 – монослой ТК, 3 – покрытие ТК–УНТ, полученное из суспензии с массовым соотношением компонентов 1,0 : 1,0

трения (рис. 3, кривая *б*), ввиду того, что основная часть УНТ и их агрегатов находится вне матрицы ТК [2].

Необходимо отметить, что стабильность в процессе трения исследуемых пленок ТК–УНТ на стали значительно меньше, чем на кремнии. Так, монослой ТК и композиционное покрытие ТК–УНТ, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0 : 1,0, разрушаются после ~41 и 90 циклов скольжения соответственно (рис. 4), при этом немодифицированная стальная подложка изнашивается после ~11 циклов скольжения (рис. 4, кривая *1*). Для формирования упорядоченной и однородной по толщине пленки ЛБ поверхность подложки должна иметь шероховатость R_{\max} не более 50 нм [1; 3]. Данное условие соблюдается для кремниевых пластин ($R_{\max} \sim 48$ нм), в то время как шероховатость используемой стали $R_{\max} \sim 238$ нм.

Заключение. Установлено, что введение углеродных нанотрубок в монослой триактано-вой кислоты значительно увеличивает его стабильность в процессе трения. Наибольшую износоустойчивость имеет композиционное покрытие, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0 : 1,0. Тонкопленочные материалы на основе композиционных пленок триактано-вой кислоты с углеродными нанотрубками могут быть использованы в качестве твердосмазочных защитных покрытий в прецизионных узлах трения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X15M102).

Список использованной литературы

1. *Hao, J.* Self-Assembled Structures Properties and Applications in Solution and on Surfaces / J. Hao. – London: CRC Press, 2010.
2. *Salamiński, A. E.* Tribological behavior of composite Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid / A. E. Salamiński, G. K. Zhavnerko, V. E. Agabekov // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 227. – P. 62–64.
3. *Соломянский, А. Е.* Трибологические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт дикетонов и жирных кислот / А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков // Журн. прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 9. – С. 1539–1544.
4. **Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений:** Патент РБ № 15411 / Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков, А. Е. Соломянский и др. – Опубл. 27.10.2011.
5. *Harris, P.* Carbon nanotubes and related structures. New materials for the twenty-first century / P. Harris. – Cambridge University Press, 2001.
6. *Комков, О. Ю.* Микротрибометр возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов / О. Ю. Комков // Трение и износ. – 2003. – Т. 24, № 6. – С. 642–648.

Поступило в редакцию 23.09.2015

УДК 57.037:577.113.3:577.151.45: 615.013

И. А. ЦИБУЛЬСКАЯ, Т. И. КУЛАК, Т. Н. БУРАВСКАЯ, М. Б. ГОЛУБЕВА, П. С. ШАБУНЯ,
С. А. ФАТЫХОВА, П. В. КУРМАН, член-корреспондент Е. Н. КАЛИНИЧЕНКО

ФАРМАКОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭНЗИМАТИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ ДИАЦИЛГЛИЦЕРОФОСФАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛУДАРАБИНА

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
ilonaolenikova@tut.by; kulak@iboch.bas-net.by; buravskaya@iboch.bas-net.by; kuzm@iboch.bas-net.by;
iboh_lfhi@rambler.ru; peter_kurman@tut.by; kalinichenko@iboch.bas-net.by

Установлено, что в результате внутрижелудочного введения 1,2- и 1,3-диацилглицерофосфатных производных флударабина крысам Вистар и аутбредным мышам ICR наблюдается пролонгированное выделение и более длительная циркуляция нуклеозида в системном кровотоке животных, чем после введения эквимольных количеств флударабина фосфата. Изученные фосфолипидные производные могут рассматриваться в качестве пероральных пролекарств флударабина. Показано, что оральная биодоступность флударабина из его 1,2-димиристоилглицерофосфатного производного у животных близка к его оральной биодоступности из эквимольного количества флударабина фосфата. На основании данных, полученных в модельных экспериментах *in vitro*, можно предположить, что флударабин может выделяться из полученных пролекарств под действием ферментов, принадлежащих к семействам фосфолипаз А и Д, а также фосфодиэстераз.

Ключевые слова: флударабин, диацилглицерофосфаты, пролекарства, биодоступность, конъюгаты, ферментативный гидролиз, фармакокинетика.

I. A. TSYBULSKAYA, T. I. KULAK, T. N. BURAVSKAYA, M. B. GOLUBEVA, P. S. SHABUNYA,
S. A. FATYKHOVA, P. V. KURMAN, E. N. KALINICHENKO

PHARMACOKINETIC PROPERTIES AND THE ENZYMATIC HYDROLYSIS OF DIACYLGLYCEROPHOSPHATE FLUDARABINE DERIVATIVES

Institute of Bioorganic Chemistry, Minsk, Belarus
ilonaolenikova@tut.by; kulak@iboch.bas-net.by; buravskaya@iboch.bas-net.by; kuzm@iboch.bas-net.by;
iboh_lfhi@rambler.ru; peter_kurman@tut.by; kalinichenko@iboch.bas-net.by

It is shown that the intragastric administration of 1,2- and 1,3-diacylglycerphosphate fludarabine derivatives to Wistar rats and ICR outbred mice leads to a prolonged circulation of fludarabine in animal serum in comparison with the analogous administration of equimolar fludarabine phosphate. The investigated compounds can be regarded as oral fludarabine prodrugs. It is found that the oral bioavailability of fludarabine from its 1,2-dimyristoylglycerophosphate derivative is close to its oral bioavailability from equimolar fludarabine phosphate. Based on the data of the model *in vitro* experiments, we can suppose that fludarabine can release from its diacylglycerphosphate prodrugs under the action of phospholipases A and D and phosphodiesterases.

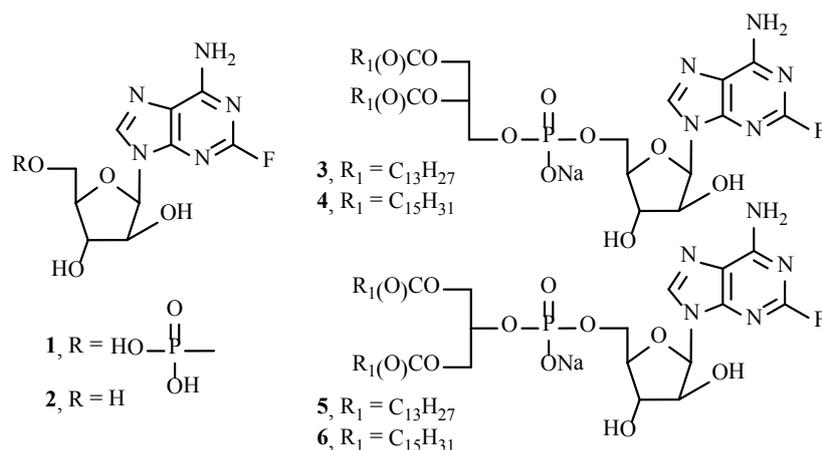
Keywords: fludarabine, diacylglycerophosphates, prodrugs, bioavailability, conjugates, enzymatic hydrolysis, pharmacokinetic.

Введение. Флударабина фосфат (5'-монофосфат 9-β-D-арабинофуранозил-2-фтораденина, F-ага-АМР, **1**) – эффективный противоопухолевый препарат, который используют в медицинской практике для лечения В-клеточного хронического лимфолейкоза, неходжкинских лимфом и других онкогематологических заболеваний [1]. Флударабина фосфат как лекарственное средство имеет ряд недостатков, к числу которых относятся короткое время полужизни в плазме и быстрый метаболизм [2]. Для устранения такого рода недостатков лекарственных средств нуклеозидной природы было предложено использовать данные соединения в виде их липидных производных [3]. Известно, что липидные пролекарственные формы нуклеозидов могут проявлять улучшенную биодоступность и повышенную биостабильность по сравнению с исходным лекарственным средством [4].

Принято считать, что природные фосфолипиды метаболизируются фосфолипазами А и лизофосфолипазами. Было показано, что подобным образом могут протекать и первые стадии метаболизма 1,2-диацилглицерофосфолипидных производных противовирусных нуклеозидов, таких как азидотимидин (AZT) [5]. Основными продуктами метаболизма 1,2-димиристоилфосфатидил-AZT в СЕМ-клетках являются лизофосфатидил-AZT и глицеро-3-фосфо-5'-AZT. Предполагается, что последнее соединение может гидролизываться фосфодиэстеразами до AZT или AZT-5'-монофосфата, с последующим фосфорилированием киназами до активного AZT-5'-трифосфата [6]. Сходные метаболические пути описаны в случае *sn*-1-пальмитоил-*sn*-2-олеоилфосфатидил-AZT [7].

В литературе мало данных о липидных производных флударабина (2). Описаны несколько алкилфосфолипидных производных F-ага-А, проявивших эффективность в отношении клеток карциномы молочной железы [8]. Недавно нами получены соединения 3–6, представляющие собой конъюгаты флударабина с 1,2-диацилглицерофосфатами, а также их неприродными 1,3-изомерами. Синтез соединений 3–6 был осуществлен с использованием Н-фосфонатного подхода и комбинации трет-бутилдиметилсилильной и левулиновой защитных групп для флударабинового фрагмента [9].

Ранее было показано, что 1,3-изомеры природных 1,2-диацилглицерофосфохолинов также являются субстратами фосфолипазы А₂ (ФЛА₂). Было установлено, что данный фермент способен не только отщеплять ацильную группу в *sn*-2 положении глицеринового остова 1,2-диацилглицерофосфохолинов, но и осуществлять гидролиз ацильного остатка в *sn*-1 положении их синтетических 1,3-изомеров, при этом скорость отщепления ацильной группы в последнем случае заметно ниже по сравнению с гидролизом природных производных [10].



Мы предположили, что 1,3-диацилглицерофосфолипидные производные нуклеозидов также могут являться субстратами ФЛА₂ и проходить первую стадию метаболизма (деацилирование) с последующим выделением нуклеозида/нуклеотида. Первые данные в пользу этого предположения были получены нами при изучении процессов энзиматического гидролиза 1,2- и 1,3-диацилглицерофосфатных производных 1-(β-D-рибофуранозил)-1*H*-1,2,4-триазол-3-карбоксамид (известного противовирусного препарата рибавирина) панкреатической фосфолипазой А₂. Было обнаружено, что как 1,2-, так и 1,3-диацилглицерофосфаты рибавирина являются субстратами ФЛА₂, однако деацилирование 1,2-диацилпроизводных протекает значительно быстрее, чем гидролиз соединений, содержащих фрагменты синтетических 1,3-диацилглицеролипидов [11]. Таким образом, ввиду разницы в скоростях протекания энзиматической реакции, ответственной за начальную стадию метаболизма 1,2- и 1,3-диацилглицерофосфатных производных, можно было ожидать заметных различий и в фармакокинетических свойствах изомерных конъюгатов нуклеозидов.

Цель работы – определение фармакокинетических параметров фосфолипидных производных флударабина при их пероральном применении у животных, а также изучение способности этих соединений гидролизываться ферментами, обладающими фосфолипазной и фосфодиэстеразной активностью.

Материалы и методы исследования. Крысы Вистар (190–210 г) и аутбредные мыши ICR (самцы, 25–30 г) были получены из вивария Института биоорганической химии НАН Беларуси. Эксперименты на животных проводились в соответствии с принципами работы с лабораторными животными, указанными в Европейской конвенции о защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и других научных целей (ETS 123) [12].

В работе использовали панкреатическую ФЛА₂ из поджелудочной железы свиньи (кат. № P6534), фосфолипазу Д (ФЛД) из *Streptomyces* sp. (кат. № P4912) и фосфолипазу С (ФЛС) из *Clostridium perfringens* (*C. welchii*, кат. № P7633) производства Sigma-Aldrich, а также фосфодиэстеразу (ФДЭ) из *Crotalus durissus* (кат. № 108260, Boehringer Mannheim).

Определение содержания флударабина в сыворотке крови экспериментальных животных. Для осаждения белков к образцам сыворотки (100 мкл) добавляли 50 %-ный водный СН₃ОН (50 мкл) и СН₃CN (250 мкл) и центрифугировали 10 мин при 4600 об/мин. Супернатант анализировали с помощью ВЭЖХ. Образцы сыворотки необработанных животных готовили аналогичным образом. Раствор флударабина (**2**) для калибровочных кривых готовили растворением нуклеозида в сыворотке необработанного животного. Концентрацию F-ara-A (**2**) в образцах сыворотки (5 мкл) определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Waters (США) с УФ детектором при длине волны 260 нм. Разделение проводили на колонке Nucleodur EC C18 (250 × 4,6 мм, 5 мкм) при элюировании смесью СН₃ОН / 0,1М КН₂РО₄, 20 : 80, со скоростью 0,7 мл/мин при 40 °С.

Фармакокинетические параметры определяли используя программу GraphPadPrism 5.0 (GraphPad Software Inc., США). Значения фармакокинетических параметров представлены в виде $X \pm SD$ (среднее значение \pm стандартное отклонение) пяти независимых экспериментов. Результаты проанализированы с использованием *t*-теста Стьюдента ($P < 0,05$).

Энзиматический гидролиз фосфолипидных конъюгатов флударабина ФЛА₂. К 1,279 мкмоль каждого из конъюгатов **3–6** добавляли 10 мМ раствор дезоксихолата натрия (0,38 мл) и 0,05 М Трис-НСl буфер (рН 8,1, 1 мМ Са²⁺) (1,62 мл). Смесью подвергали воздействию ультразвука в ультразвуковой бане Elmasonic S 10H (4 × 10 мин) и добавляли при 37 °С раствор ФЛА₂, содержащий 21 мкг белка. Пробы реакционной смеси (0,25 мл) отбирали в определенные промежутки времени (*t*), гидролиз останавливали добавлением 10 мМ раствора ЭДТА (0,061 мл). Полученные пробы анализировали методом ВЭЖХ с использованием хроматографа Waters (США) с УФ детектором (260 нм) и колонки Poroshell 120 EC-C18 (50 × 4,6 мм, 2,7 мкм) при скорости потока 0,7 мл/мин, 25 °С, в условиях элюирования смесью СН₃ОН/СН₃CN/ 0,05 % NH₄ОAc (45 : 50 : 5). Определяли концентрации (*c*) негидролизованного конъюгата и его лизо-производного. Значения начальных скоростей (V_0) и времен половинного гидролиза ($\tau_{1/2}$) для соединений **3–6** определяли из графических зависимостей *c–t*. Результаты представлены в виде средних значений трех независимых экспериментов.

Энзиматический гидролиз конъюгатов флударабина ФЛД. К 1,066 мкмоль каждого из соединений **3–6** добавляли СНCl₃ (0,67 мл) и 0,1 М натрий-ацетатный буфер (рН 5,6, 40 мМ Са²⁺, 0,33 мл). Реакцию гидролиза начинали при 37 °С добавлением раствора ФЛД (12,5 ед. акт.) при перемешивании (300 об/мин). После 24 ч реакционную смесь разбавляли СН₃ОН (1,4 мл) и анализировали с помощью ВЭЖХ, как описано выше для гидролиза ФЛА₂. Для каждого соединения определяли степень гидролиза через 24 ч от начала реакции (α_{24h} , %). Результаты представлены в виде среднего значения трех независимых экспериментов.

Энзиматический гидролиз фосфолипидных производных флударабина ФДЭ. К 11,34 мМ раствору каждого из конъюгатов **3–6** в 0,05М Трис-НСl буфере (рН 7,33, 0,1 мл) добавляли при 37 °С раствор ФДЭ (10 мкг) в глицерине. Через 48 и 168 ч пробы реакционных смесей нагревали до кипения, фильтровали через шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм и анализировали методом ВЭЖХ (колонка Nucleodur EC C18 (250 × 4,6 мм, 5 мкм), 40 °С; подвижная фаза А – 0,05 % NH₄ОAc, подвижная фаза В – СН₃CN, скорость потока 1 мл/мин; программа элюирования: фаза В от 0 до 95 % за 20 мин, изократическое элюирование смесью А/В, 5 : 95, в течение 40 мин). Для каждого конъюгата рассчитывали степень гидролиза через 48 и 168 ч от начала реакции (α_{48h} и α_{168h} , %). Данные представлены в виде среднего значения из двух независимых экспериментов.

Определение состава смесей энзиматического гидролиза фосфолипидных конъюгатов флударабина методом хромато-масс-спектрометрии. Состав смесей энзиматического гидролиза соединений **3–6** анализировали на хроматографе Agilent 1200 (США) с масс-детектором Agilent 6410 Triple Quad на колонке Zorbax Eclipse Plus C18 (100 × 3,0 мм; 1,8 мкм) при 30 °С, объем пробы – 2 мкл. Подвижная фаза А – 8 мМ NH₄OAc; подвижная фаза В – CH₃CN, скорость потока 0,4 мл/мин; программа элюирования: фаза В от 5 до 95 % за 10 мин, изократическое элюирование смесью А/В, 5 : 95, в течение 12 мин. Параметры масс-детектора: электро-спрей (API-ES) с позитивной ионизацией Agilent G1948В, фрагментационный вольтаж 60 В, регистрируемый диапазон *m/z* 150–1200. Капиллярный вольтаж – 4000 В, давление небулайзера 30 psi, скорость потока газа-осушителя (N₂) 10 л/мин, температура газа 350 °С.

Результаты и их обсуждение. Известно, что после введения флударабина фосфата (**1**) в крови происходит его быстрый количественный гидролиз до флударабина (**2**), который затем проникает в клетки, где рефосфорилируется нуклеозидкиназами до цитотоксического метаболита – 5'-трифосфата F-ara-A. Для предварительной оценки фармакокинетических свойств фосфолипидных производных флударабина **3–6** было изучено содержание флударабина (**2**) в сыворотке крови крыс Вистар после однократного внутривенного введения флударабина фосфата (**1**) в дозе 30 мг/кг и его липидных производных **3–6** в эквимоларных дозах, равных 72 мг/кг для димиристоильных производных **3, 5** и 77 мг/кг для дипальмитатов **4, 6**. Каждое соединение было введено восьми животным в виде суспензии в 2 %-ном растворе гуммиарабика. Образцы сыворотки были получены из крови, отбираемой в определенные промежутки времени после введения тестируемых соединений, используя одно животное для каждой временной точки. Концентрацию флударабина в сыворотке крови определяли методом ВЭЖХ.

После введения 1,2-димиристоилглицерофосфатного производного **3** концентрация флударабина (**2**) в сыворотке крови крыс достигала максимального значения (1900 нг/мл) за 2,9 ч; в случае 1,2-дипальмитата **4** максимальный уровень нуклеозида **2** (1350 нг/мл) наблюдался через 4,0 ч, затем его концентрация постепенно уменьшалась в течение 24 ч наблюдения; время полувыведения F-ara-A (**2**) составляло 10,4 и 6,5 ч соответственно. Максимальная концентрация флударабина в сыворотке крови крыс после введения 1,3-изомерных конъюгатов **5** и **6** была ниже: около 1150 нг/мл через 3,5 ч и 600 нг/мл через 3,3 ч соответственно. После введения флударабина фосфата наблюдался быстрый рост, а затем быстрое снижение концентрации флударабина, максимальная концентрация которого (3800 нг/мл) была достигнута через 1 ч после приема соединения **1**, а затем уменьшилась вдвое через 1,25 ч, что согласуется с фармакокинетическими параметрами, описанными в литературе [13]. Площадь под фармакокинетической кривой (AUC_{0–24}) флударабина, выделившегося из конъюгата **3**, была почти такой же, как после введения эквимоларного количества флударабина фосфата. Оральная биодоступность флударабина из 1,2-диацилглицерофосфатных производных **3** и **4** составила 99 и 71 % соответственно от его оральной биодоступности из флударабина фосфата. В случае 1,3-диацилглицерофосфатных производных флударабина эти значения составили 54 % для конъюгата **5** и 34 % для липидного производного **6**.

На основании полученных данных для дальнейшего более детального фармакокинетического исследования был выбран 1,2-димиристоилглицерофосфат флударабина **3**, который характеризовался наибольшей биодоступностью. Флударабина фосфат (50 мг/кг) и производное **3** (120,4 мг/кг) вводили внутривенно в виде однократной дозы самцам аутобредных мышей ICR. Образцы сыворотки были получены из крови, забираемой через 0,5, 1, 2, 4, 8 и 24 ч после введения исследуемых соединений. Концентрацию флударабина определяли методом ВЭЖХ. Фармакокинетические параметры флударабина у мышей ICR после внутривенного введения флударабина фосфата (**1**) и конъюгата **3** приведены в табл. 1.

Концентрация флударабина в сыворотке крови мышей после введения фосфолипидного производного **3** достигала максимального значения 1613 ± 247 нг/мл за 2,8 ± 1,1 ч, затем медленно снижалась за 24 ч. Период полувыведения флударабина составлял 14,2 ± 2,6 ч. Подобно отмеченному ранее у крыс, при введении F-ara-AMP (**1**) наблюдался быстрый рост концентрации флударабина, а затем ее быстрый спад: максимальная концентрация 8989 ± 2537 нг/мл достигалась за 0,9 ± 0,2 ч после введения, затем она уменьшалась наполовину за 1,5 ± 0,4 ч. Оральная биодо-

Т а б л и ц а 1. **Фармакокинетические параметры флударабина у мышей ICR после внутрижелудочного введения флударабина фосфата (1) и конъюгата 3**

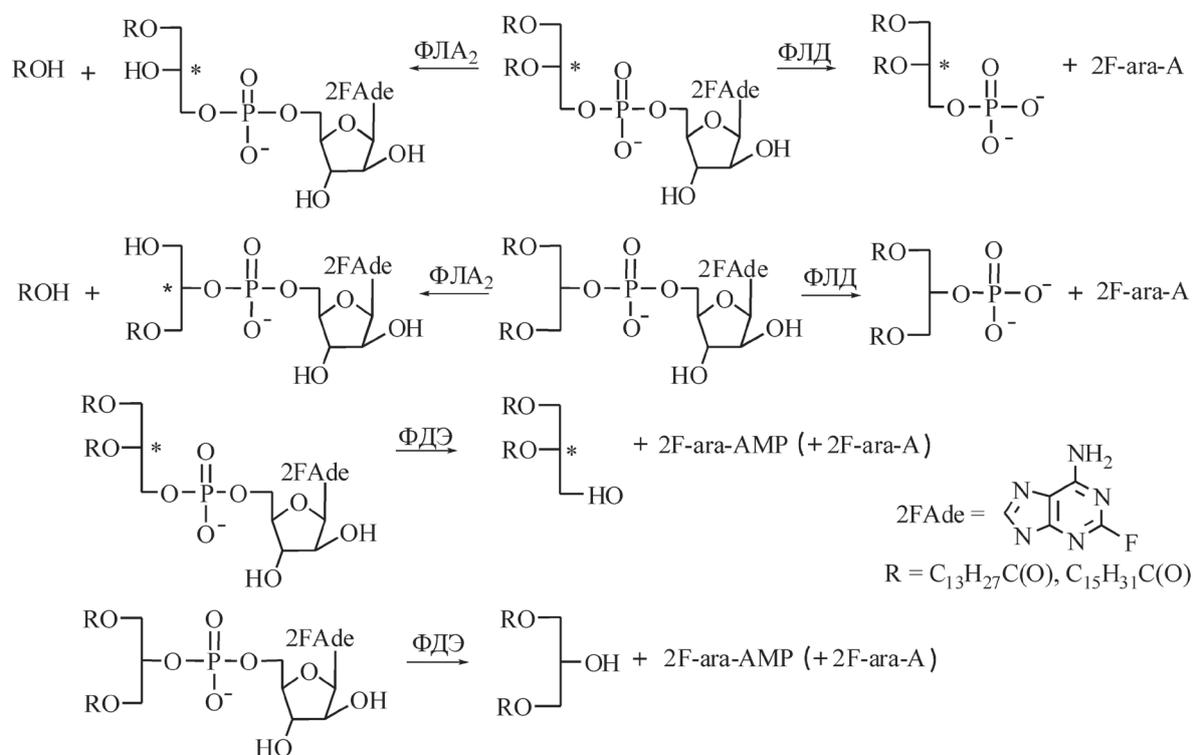
Соединение	Фармакокинетические параметры*,**				
	C_{\max} (нг/мл)	T_{\max} (ч)	AUC_{0-24} (нг·ч/мл)	$T_{1/2}$ (ч)	C_{\min} (нг/мл)
Флударабина фосфат (1)	8989 ± 2537	0,9 ± 0,2	17790 ± 1934	1,5 ± 0,4	13 ± 9
Конъюгат 3	1613 ± 247	2,8 ± 1,1	19368 ± 1411	14,2 ± 2,6	199 ± 31

П р и м е ч а н и я. * – C_{\max} – максимальная концентрация; T_{\max} – время достижения максимальной концентрации; AUC_{0-24} – площадь под кинетической кривой в промежуток времени от 0 до 24 ч; $T_{1/2}$ – время полувыведения; C_{\min} – минимальная концентрация (концентрация через 24 ч наблюдения); ** – Значения фармакокинетических параметров представлены в виде $X \pm SD$ (среднее ± стандартное отклонение) пяти независимых экспериментов. Результаты экспериментов проанализированы с использованием *t*-теста Стьюдента ($P < 0,05$).

ступность флударабина из конъюгата 3 у мышей близка к его оральной биодоступности из эквивалентного количества фосфата 1; площади под кинетической кривой (AUC_{0-24}) флударабина, выделившегося из соединений 1 и 3, составляли 17790 ± 1934 и 19368 ± 1411 нг·ч/мл соответственно. Разница между средними значениями T_{\max} , C_{\max} и $T_{1/2}$ флударабина, выделившегося из F-ara-AMP (1) и конъюгата 3, была статистически значимой ($P < 0,05$), в отличие от разницы между средними значениями AUC_{0-24} ($P = 0,25$).

Описанные различия в фармакокинетических свойствах изомерных 1,2- и 1,3-диацилглицерофосфатных производных флударабина 3–6 могут быть обусловлены разным метаболизмом данных соединений. В связи с этим нам представлялось интересным изучить способность производных флударабина 3–6 гидролизоваться в модельных условиях различными ферментами семейства фосфолипаз и фосфодиэстераз.

Данные, полученные в экспериментах по энзиматическому гидролизу фосфолипидных производных флударабина панкреатической ФЛА₂, фосфолипазой Д (ФЛД) из *Streptomyces* sp., фосфолипазой С (ФЛС) из *Clostridium perfringens* (*C. Welchii*) и фосфодиэстеразой (ФДЭ) из *Crotalus durissus*, приведены на рисунке и в табл. 2.



Схемы гидролиза конъюгатов флударабина 3–6 панкреатической ФЛА₂, ФЛД из *Streptomyces* sp. и ФДЭ из *Crotalus durissus*

Т а б л и ц а 2. Параметры энзиматического гидролиза конъюгатов 3–6

Соединение	Определяемые параметры				
	ФЛА ₂ *		ФЛД*	ФДЭ**	
	$\tau_{1/2}$ (мин)	V_0 (мкмоль мин ⁻¹ мг ⁻¹)	Степень гидролиза, α_{24h} (%)	Степень гидролиза, α_{48h} (%)	Степень гидролиза, α_{168h} (%)
3	8,8 ± 1,8	5,9 ± 1,7	50,9 ± 7,9	2,1 ± 0,7	4,5 ± 0,9
4	14,7 ± 2,5	3,1 ± 1,4	36,4 ± 13,1	1,4 ± 0,2	3,1 ± 0,6
5	153,0 ± 14,1	0,42 ± 0,07	3,3 ± 0,7	3,4 ± 0,5	18,1 ± 4,5
6	242,0 ± 21,9	0,38 ± 0,09	7,3 ± 1,4	2,2 ± 0,6	9,9 ± 2,4

Примечания. * – Данные представлены в виде $X \pm SD$ (среднее значение \pm стандартное отклонение) трех независимых экспериментов. ** – Данные представлены в виде $X \pm SD$ (среднее значение \pm стандартное отклонение) двух независимых экспериментов.

В масс-спектрах реакционных смесей энзиматического гидролиза конъюгатов 3–6 ФЛА₂ обнаруживались пики молекулярных ионов ($[M-Na+2H]^+$) с m/z 650 и 678, соответствующие молекулярной массе лизофосфолипидных производных, образующихся в результате деацилирования соединений 3–6. Процент гидролиза конъюгатов 3–6 в определенные промежутки времени определяли по содержанию образовавшихся лизоглицерофосфолипидных производных. После добавления ФЛА₂ к раствору субстрата происходил быстрый гидролиз 1,2-диацильных производных 3 и 4, в противоположность 1,3-изомерам 5 и 6. В условиях эксперимента начальная скорость гидролиза (V_0) конъюгатов 3 и 4 составила $5,9 \pm 1,7$ и $3,1 \pm 1,4$ мкмоль \cdot мин⁻¹ \cdot мг⁻¹ соответственно, тогда как в случае изомерных 1,3-производных 5 и 6 значения V_0 равнялись $0,42 \pm 0,07$ и $0,38 \pm 0,09$ мкмоль \cdot мин⁻¹ \cdot мг⁻¹. Замедление гидролитического расщепления 1,3-диацилпроизводных в сравнении с 1,2-изомерами отражалось и во временах половинного гидролиза $\tau_{1/2}$ ($8,8 \pm 1,8$ и $14,7 \pm 2,5$ мин для соединений 3 и 4, $153,0 \pm 14,1$ и $242,0 \pm 21,9$ мин для конъюгатов 5 и 6 соответственно). Эти зависимости коррелируют с данными, полученными ранее для соответствующих фосфолипидных конъюгатов рибавирина [11].

Инкубирование конъюгатов 3–6 с ФЛД из *Streptomyces* sp. [10; 14] приводило к выделению флударабина (для всех конъюгатов пик молекулярного иона $[M+H]^+$ локализовался при m/z 286). Как и в случае ФЛА₂, гидролиз 1,2-изомеров 3 и 4 ФЛД происходил быстрее в сравнении с 1,3-диацильными производными 5 и 6: из 1,2-изомеров 3 и 4 после 24 ч гидролиза выделялось примерно 51 и 36 % флударабина, тогда как в случае 1,3-производных 5 и 6 это значение составляло только 3,3 и 7,3 % соответственно.

Эксперименты по гидролизу конъюгатов флударабина 3–6 ФЛС из *Clostridium perfringens* проводили в различных системах (водных и двухфазных) [11; 15], однако ни в одном из случаев указанные соединения не гидролизировались ФЛС.

Из данных табл. 2 видно, что фосфодиэфирная связь, соединяющая флударабина фосфат и липидную компоненту конъюгатов 3–6, расщепляется под действием ФДЭ *Crotalus durissus* очень медленно. После 48 и 168 ч инкубации с ферментом наибольшая степень гидролиза, наблюдаемая в случае соединения 5, не превышала 3,4 и 18,1 % соответственно. Следует отметить, что в этой серии экспериментов был использован большой избыток ФДЭ по сравнению с количеством фермента, которое обычно применяют, например, для гидролиза олигонуклеотидов. Тем не менее, медленный гидролиз конъюгатов флударабина 3–6 обусловлен действием фермента, а не химической деструкцией, так как в контрольных растворах исследуемых соединений (без ФДЭ) продукты расщепления фосфодиэфирной связи не детектировались. Интересно отметить, что гидролиз 1,3-изомеров 5 и 6 происходил несколько быстрее, чем в случае их 1,2-аналогов 3 и 4.

Заключение. Полученные результаты позволяют заключить, что внутрижелудочное введение 1,2- и 1,3-диацилглицерофосфатных производных флударабина 3–6 крысам Вистар и аутбредным мышам ICR приводит к пролонгированному выделению и более длительной циркуляции флударабина (2) в системном кровотоке животных, чем наблюдается в случае введения эквивалентных количеств флударабина фосфата (1). Диацилглицерофосфатные производные 3–6 могут рассматриваться в качестве пероральных пролекарств флударабина. Показано, что ораль-

ная биодоступность F-ара-А (2) из его 1,2-димиристоилглицерофосфатного производного 3 у животных близка к его оральной биодоступности из эквиволярного количества F-ара-АМР (1). На основании данных, полученных в экспериментах *in vitro*, можно предположить, что флударабин может выделяться из полученных пролекарств под действием ферментов, принадлежащих к семействам фосфолипаз А и Д, а также фосфодиэстераз.

Работа выполнена в рамках задания № 4.20 программы «Химфармсинтез». Авторы глубоко признательны д-ру мед. наук профессору Б. Б. Кузьмицкому за чрезвычайно полезное обсуждение результатов работы.

Список использованной литературы

1. Advances in the development of nucleoside and nucleotide analogues for cancer and viral diseases / L. P. Jordheim [et al.] // *Nat. Rev. Drug. Discov.* – 2013. – Vol. 12, N 6. – P. 447–464.
2. *Chun, H. G.* Fludarabine phosphate: a synthetic purine antimetabolite with significant activity against lymphoid malignancies / H. G. Chun, B. Leyland-Jones, B. D. Cheson // *J. Clin. Oncol.* – 1991. – Vol. 9, N 1. – P. 175–188.
3. *Shea, R. G.* Synthesis, hybridization properties and antiviral activity of lipid-oligodeoxynucleotide conjugates / R. G. Shea, J. C. Marsters, N. Bischofberger // *Nucleic Acids Res.* – 1990. – Vol. 18, N 13. – P. 3777–3783.
4. Nucleoside conjugates. 15. Synthesis and biological activity of anti-HIV nucleoside conjugates of ether and thioether phospholipids / C. I. Hong [et al.] // *J. Med. Chem.* – 1996. – Vol. 39, N 9. – P. 1771–1777.
5. Cellular metabolism in lymphocytes of a novel thioether-phospholipid-AZT conjugate with anti-HIV-1 activity / G. L. Kucera [et al.] // *Antiviral Res.* – 2001. – Vol. 50, N 2. – P. 129–137.
6. *Hostetler, K. Y.* Phosphatidylazidothymidine. Mechanism of antiretroviral action in CEM cells / K. Y. Hostetler, D. A. Carson, D. D. Richman // *J. Biol. Chem.* – 1991. – Vol. 266, N 18. – P. 11714–11717.
7. Lipid conjugates of antiretroviral agents. I. Azidothymidine-monophosphate-diglyceride: anti-HIV activity, physical properties, and interaction with plasma proteins / J. M. Steim [et al.] // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1990. – Vol. 171, N 1. – P. 451–457.
8. Synthesis and antiproliferative potency of 9-beta-D-arabinofuranosyl-2-fluoroadenine phospholipid adducts / H. Brachwitz [et al.] // *Bioorg. Med. Chem.* – 1999. – Vol. 7, N 6. – P. 1195–1200.
9. Phospholipid derivatives of cladribine and fludarabine: synthesis and biological properties / I. Tsybulskaya [et al.] // *Bioorg. Med. Chem.* – 2015. – Vol. 23, N 13. – P. 3287–3296.
10. Discrimination between the regioisomeric 1,2- and 1,3-diacylglycerophosphocholines by phospholipases / J. Mansfeld [et al.] // *Chem. Phys. Lipids.* – 2011. – Vol. 164, N 3. – P. 196–204.
11. Synthesis of Phospholipid-Ribavirin Conjugates / I. A. Oleynikova [et al.] // *Helv. Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 96, N 3. – P. 463–472.
12. *de l'Europe, C.* European Convention for the protection of vertebrate animals used for experimental and other scientific purposes: [Strasbourg, 18.III.1986]. 1986: Conseil de l'Europe Section des publications.
13. *Lee-Ham, D. Y.* Pharmacology review: oral fludarabine phosphate / D. Y. Lee-Ham // Center for drug evaluation and research 2008. Application number 22–273.
14. *Yang, S. F.* Transphosphatidylolation by phospholipase D / S. F. Yang, S. Freer, A. A. Benson // *J. Biol. Chem.* – 1967. – Vol. 242, N 3. – P. 477–484.
15. *Haftendorn, R.* Activity of phospholipase C in two-phase systems / R. Haftendorn, R. Ulbrich-Hofmann // *Anal. Biochem.* – 2002. – Vol. 306, N 1. – P. 144–147.

Поступило в редакцию 21.10.2015

БИОЛОГИЯ

УДК 636.2:577.112.083+612.015.3

*В. С. ЛУКАШЕВИЧ¹, А. И. БУДЕВИЧ², И. В. СЕМАК³, В. Н. КУЗНЕЦОВА²,
Е. В. МАЛЮШКОВА³, А. Э. ПЫЖ¹, С. А. НОВАКОВСКАЯ¹, Ю. А. РУДНИЧЕНКО¹,
Н. А. ПОПКОВ², академик О. А. ИВАШКЕВИЧ³, член-корреспондент И. В. ЗАЛУЦКИЙ¹*

**ПОЛУЧЕНИЕ РЕКОМБИНАНТНОГО ЛАКТОФЕРРИНА ЧЕЛОВЕКА
ИЗ МОЛОКА КОЗ-ПРОДУЦЕНТОВ И ЕГО ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ**

¹Институт физиологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
lukashvs@rambler.ru; viola_25@tut.by; novakovskaya@tut.by; link060619@list.ru; IZalutsky@gmail.com

²НПЦ НАН Беларуси по животноводству, Жодино, Беларусь
budevich7388100@mail.ru; genlab2009@gmail.com; popkov-n@tut.by

³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
semak@bsu.by; malyushkova@gmail.com; nauka@bsu.by

В рамках белорусско-российских программ Союзного государства получены трансгенные по гену лактоферрина человека первичные козлы Лак-1 (генная конструкция hLF5) и Лак-2 (генная конструкция hLF3), создано стадо животных-продуцентов и банк спермы. Используя катионообменную хроматографию, выделены электрофоретически гомогенные препараты рекомбинантного лактоферрина человека (rhLF) из молока трансгенных коз и природного лактоферрина человека (nhLf) из женского молока. Различными аналитическими методами, включая масс-спектрометрию и пептидное картирование, показана аналогия физико-химических характеристик между rhLF и nhLf. При системном употреблении крысами rhLF оказывал благоприятное действие на кишечную микрофлору, ультраструктуру печени и кишечника, активировал липидный метаболизм и стероидогенез.

Ключевые слова: трансгенные козы, рекомбинантный лактоферрин человека.

*V. S. LUKASHEVICH¹, A. I. BUDZEVICH², I. V. SEMAK³, V. N. KUZNETSOVA², E. V. MALYUSHKOVA³, A. E. PYZH¹,
S. A. NOVAKOVSKAYA¹, J. A. RUDNICHENKO¹, N. A. POPKOV², O. A. IVASHKEVICH³, I. V. ZALUTSKY¹*

**PRODUCTION OF RECOMBINANT HUMAN LACTOFERRIN FROM THE MILK
OF GOAT-PRODUCERS AND ITS PHYSIOLOGICAL EFFECTS**

¹Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
lukashvs@rambler.ru; viola_25@tut.by; novakovskaya@tut.by; link060619@list.ru; IZalutsky@gmail.com

²Scientific and practical center of the National Academy of Sciences of Belarus on animal husbandry, Zhodino, Belarus
budevich7388100@mail.ru; genlab2009@gmail.com; popkov-n@tut.by

³Belarusian State University, Minsk, Belarus
semak@bsu.by; malyushkova@gmail.com; nauka@bsu.by

Primary male-goats Lac-1 (human lactoferrin gene construction hLF5) and Lac-2 (human lactoferrin gene construction hLF3) with a genome containing a human lactoferrin gene were bred and the sperm bank of primary male-goats was created within the framework of Belarus-Russia Union State programs. The herd of goats that produced recombinant human lactoferrin (rhLF) in their milk was obtained. Human lactoferrin (rhLF) from the milk of transgenic goats, natural human lactoferrin (nhLf) from the woman milk, and natural goat lactoferrin (gLf) from the milk of non-transgenic goats were purified using cation-exchange chromatography. Physicochemical characteristics of rhLF were similar to those of nhLf as revealed by different analytical methods including mass spectrometry and peptide mapping. Oral supplementation with rhLF activated lipid metabolism and steroidogenesis, promoted favorable changes in the gut microflora composition as well as the enhancement of the functional activity and the fine structure of the rat liver and gut.

Keywords: transgenic goats, recombinant human lactoferrin.

Введение. Диагностические и терапевтические потребности современной медицины диктуют необходимость получения широкого спектра высокоочищенных биологически активных соединений и, в первую очередь, регуляторных белков. К настоящему времени относительно до-

ступны в необходимых объемах несколько десятков таких веществ, тогда как перспективная потребность составляет несколько сотен. Этот дисбаланс инициировал интенсивное развитие фармацевтической трансгенной биотехнологии, научный потенциал которой в значительной степени определяет уровень инновационного развития фарминдустрии в целом [1].

Еще несколько десятилетий назад основным способом получения биофармацевтических продуктов было выделение их из обогащенных источников. Однако такой подход имеет ряд очевидных недостатков, начиная от сложностей с достижением высокой степени очистки и заканчивая структурными отличиями регуляторных белков человека от аналогов, получаемых из растительного и животного сырья.

Благодаря успехам молекулярной биологии и геной инженерии стало возможным получение и трансгенез ДНК-структур, содержащих человеческий ген и отвечающих за биосинтез регуляторных белков, в хорошо изученный и относительно простой геном микроорганизмов с последующей очисткой целевых белков из «телец включения», цитозоля либо культуральных сред. Такая стратегия позволила получать в достаточных количествах практически все так называемые рекомбинантные регуляторные белки. Однако и в этой технологии обозначился ряд недостатков, обусловленных, например, различием пострибосомального процессинга у человека и микроорганизмов и, как следствие, получением отличных по третичной структуре веществ с необходимостью их дальнейшей «доработки» до идентичности и биологически активного состояния. Более того, существует постоянная угроза наличия примесей мембранных липополисахаридов микроорганизмов, которые даже в ничтожно малых количествах способны инициировать сильнейшую воспалительную и иммунную реакции человеческого организма.

Вышеуказанных недостатков лишены подходы, основанные на использовании для производства рекомбинантных белков культур клеток животных. Более того, в случае культур клеток млекопитающих обеспечивается максимально близкий к человеческому профиль гликозилирования белков. Однако существующие в настоящее время технологии характеризуются достаточно низким выходом целевого продукта, требуют дорогостоящих реагентов и особых условий культивирования, в результате чего себестоимость препарата оказывается крайне высокой [2].

Совокупность подобных обстоятельств явилась побудительной основой к разработке методологии трансгенеза млекопитающих, априори лишенной выше указанных проблем.

Уже получены трансгенные по ряду регуляторных белков животные – мыши, коровы, кролики, козы и, несмотря на активное лоббирование интересов производителей белков на основе микробного трансгенеза и явно завышенную опасность возможных вирусных и прионных контаминаций, количество научных изысканий в области трансгенеза млекопитающих неуклонно возрастает [3]. Применение трансгенных животных для получения лекарственных соединений рассматривается как один из трендов в биотехнологии, бионанотехнологии и биомедицинских науках на период до 2020 года в соответствии с техническим отчетом фирмы RAND Corporation «The Global Technology Revolution 2020, In-Depth Analyses. Bio/Nano/Materials/Information Trends, Drivers, Barriers, and Social Implications» (http://www.rand.org/pubs/technical_reports/TR303.html). Вместе с тем на настоящий момент современной технологической платформой промышленного производства терапевтических белков с использованием трансгенных животных располагает лишь ограниченное количество стран. Ярким примером коммерческой реализации трансгенеза млекопитающих является производство биотехнологической компанией rEVO Biologics, Inc. (GTC Biotherapeutics, США) рекомбинантного антитромбина III человека (коммерческое название – АТгун®) из молока трансгенных коз. АТгун® после проведенных клинических испытаний разрешен к применению в США и Европейском Союзе, а лицензии на производство препарата приобретены Германией и Японией (<http://revobiologics.com>).

В соответствии с докладом аналитической компании «GBI Research» на сегодняшний день биопрепараты занимают 17–20 % глобального фармацевтического рынка с объемом продаж около 200 млрд долл. США. Ожидается, что в ближайшие 20 лет они заменят порядка 70 % химических лекарственных средств. Общий объем продаж воспроизведенных копий оригинальных препаратов (биосимиляров) на мировом фармацевтическом рынке к концу 2015 г. достиг 20 млрд долл. США и увеличится к 2020 г. до 55 млрд долл. США (пресс-релиз компании «GBI

Research» от 30.06.2015, <http://www.gbiresearch.com>). Создание отечественной технологической платформы производства биосимиляров с использованием трансгенных животных не только обеспечит импортозамещение, но и позволит в перспективе частично занять эту долю фармрынка. Значительным продвижением в этом направлении может стать организация производства высокоэффективных и биологически безопасных продуктов функционального питания, гигиенических и лекарственных средств нового поколения на основе уже созданных в Республике Беларусь рекомбинантных белков человека. В рамках выполнения программ Союзного государства «БелРосТрансген» и «БелРосТрансген-2» в Беларуси впервые в мировой практике были получены козы-продуценты рекомбинантного лактоферрина человека, разработана технология выделения данного белка и с помощью пептидного картирования, дегликозилирования, иммунохимического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, спектрофотометрии, ЭПР-спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографического и электрофоретического анализов установлена идентичность основных физико-химических характеристик рекомбинантного лактоферрина человека и природного лактоферрина из женского молока [4; 5].

Лактоферрин (ЛФ), известный также как лактотрансферрин, представляет собой негемовый железосвязывающий гликопротеин млекопитающих, относящийся к семейству трансферринов. ЛФ является полифункциональным белком, помимо транспорта железа он модулирует иммунные реакции, обладает антиоксидантной активностью, противораковыми и противовоспалительными свойствами, участвует в регуляции роста и дифференцировки клеток [6]. Разнообразие функциональных свойств ЛФ объясняет повышенный спрос на него, как субстанцию для производства лекарственных форм, продуктов функционального питания и биологически активных добавок к пище разнонаправленного действия. Прогнозируемая мировая потребность в ЛФ к 2017 г. составит 262 тыс. кг (пресс-релиз компании Synlait Milk Ltd., Новая Зеландия от 8.05.2013, <http://www.synlait.com>).

Следует особо отметить, что на мировом рынке рекомбинантный ЛФ человека как товарный продукт отсутствует. В настоящее время его заменой является ЛФ крупного рогатого скота, который, как и другие белки животного происхождения, имеет определенные отличия от соответствующих белков человека, что ограничивает его терапевтическую эффективность в силу потенциальной аллергенности и низкой аффинности к рецепторам человека. Дополнительным негативным моментом является также низкое содержание ЛФ в молоке крупного рогатого скота (0,03–0,49 г/л) [3], в связи с чем для получения промышленных количеств высокоочищенного ЛФ необходимо перерабатывать значительное количество сырья.

В Российской Федерации успешно прошел клинические испытания разработанный в НИИ онкологии им. П. А. Герцена лекарственный препарат с ЛФ из женского молока – «Лапрот», предназначенный для профилактики и купирования интоксикаций. Природный ЛФ человека из женского молока по сравнению с ЛФ из молока крупного рогатого скота характеризуется более высокой биобезопасностью и терапевтической эффективностью, а его высокое содержание в молоке (2,0–5,8 г/л) [3] обеспечивает намного больший выход целевого продукта. Вместе с тем низкая доступность и дороговизна сырья существенно повышают стоимость препарата (цена «Лапрота» в аптечной сети – 4047,62 российских руб. на 19.09.2015 за флакон, содержащий 50 мг ЛФ человека), что ограничивает его применение в клинической практике и делает малодоступным для широких слоев населения. Проблемы этического плана, связанные с использованием грудного молока, а также потенциальная возможность передачи инфекций дополнительно осложняют продвижение на рынок препаратов с ЛФ из женского молока. Очевидно, что рекомбинантный ЛФ человека, содержащийся в молоке коз-продуцентов в высоких концентрациях (около 5,7 г/л, данные авторов) и являющийся полным аналогом белка человеческого происхождения, может рассматриваться в качестве его реальной альтернативы в связи с более высокой биобезопасностью и несоизмеримо более низкой стоимостью, сопоставимой при промышленном производстве с таковой ЛФ из молока крупного рогатого скота.

Настоящее сообщение является представлением методологии трансгенеза, получения высокоочищенного рекомбинантного ЛФ человека из молока трансгенных коз и результатов некоторых его функциональных эффектов.

Материалы и методы исследования. Проведение совместных с Институтом биологии гена РАН экспериментов по получению первичных трансгенных животных по гену ЛФ человека (производители Лак-1 и Лак-2) осуществлялось в Биотехнологическом центре с опытным производством НПЦ НАН Беларуси по животноводству. В зиготы коз на стадии двух пронуклеусов, визуализированных с использованием дифференциально-интерференционного контраста, микроинъецировались следующие генные конструкторы, включающие ген лактоферрина человека [7]:

1. Конструкция rhLf5 длиной 35013 bp, содержащая копию геномной последовательности ЛФ человека под контролем бета-казеинового промотора коз, повтор из двух инсуляторов бета-глобинового гена кур, нетранслируемые области;

2. Конструкция rhLf3 размером 37253bp, содержащая геномную последовательность ЛФ человека и кДНК под контролем бета-казеинового промотора коз, повтор из двух инсуляторов бета-глобинового гена кур, нетранслируемые области.

Предварительно с целью индукции множественной овуляции у доноров применялись комплексные схемы с использованием прогестагенов, фолликулостимулирующих гормонов, ГСЖК и релизинг-гормонов. Извлечение эмбриоматериала осуществлялось хирургически через 63–76 ч после удаления импланта.

Все микроманипуляции с зиготами проводились под микроскопом «Axiovert 200» (Zeiss, Швейцария) с помощью микроманипуляторов «Narishige» (Япония) и микроинъектора «Femto-Jet» (Германия). Культивирование эмбриоматериала вне организма осуществлялось в специальных средах при температуре 39 °С при наличии концентрации CO₂ (5 %).

Пересадка микроинъецированного биоматериала (2–3 зиготы) проводилась реципиентам, синхронизированным с половым циклом доноров, под наркозом хирургически в яйцевод на стороне желтого(ых) тела(л) яичника.

Анализ на наличие встроенной конструкции у рожденного приплода, полученного после трансплантации микроинъецированных зигот, проводился с помощью ПЦР в режиме реального времени с использованием праймеров 5'-ggaacggagctcagtgaggatgg, 5'-caggaagcaggttaggggtgctc.

Для создания стада животных – продуцентов ЛФ человека использовалась сперма первичных трансгенных козлов-производителей Лак-1 и Лак-2 (средний показатель передачи гена лактоферрина человека потомству – 26,8 %), а также сперма производителей F₁, F₂, F₃, полученных от Лак-1 (средний показатель передачи трансгена потомству составил 50 %).

Выделение рекомбинантного ЛФ человека из сыворотки молока трансгенных коз осуществляли с помощью катионообменной хроматографии. Сыворотку получали из обезжиренного молока в результате кислотной коагуляции казеина и его последующего осаждения центрифугированием. Хроматографию проводили на жидкостном хроматографе среднего давления АСТА FPLC system (Amersham-Pharmacia, Швеция). Сыворотку наносили на колонку HiPrep 16/10 SP HL (Amersham-Pharmacia, Швеция), предварительно промытую уравнивающим буфером (20 мМ фосфат Na, 0,4М NaCl, pH 6,5), со скоростью 1 мл/мин. Лактоферрин элюировали линейным градиентом 0,4М – 1М NaCl. Фракции, содержащие ЛФ, концентрировали и обессоливали с помощью кассет для ультрафильтрации Vivaflow 50 (Sartorius) с отсечением по молекулярной массе 30 кДа. Полученный концентрат лиофилизировали на лиофильной сушке ALPHA 1–4 LD plus. Аналогичная технология использовалась для выделения ЛФ из сыворотки женского и козьего молока. Для получения высокоочищенных препаратов лактоферрина проводили двухстадийную катионообменную хроматографию на разных типах сорбентов.

Концентрацию рекомбинантного ЛФ человека в молоке определяли методом ИФА с помощью коммерческих наборов реагентов «ЛАКТОФЕРРИН–ИФА–БЕСТ» (ВЕКТОР-БЕСТ, Россия) и «Lactoferrin human ELISA kit» (Abcam, Великобритания).

На MALDI-времяпролетном масс-спектрометре Ultraflex II BRUKER (Германия), оснащенном УФ лазером (Nd), в линейном режиме с положительной ионизацией или с использованием рефлектрона были получены масс-спектры выделенных лактоферринов. Точность измеренных средних масс целых белков составляла около 100 Да; а точность измеренных моноизотопных масс пептидов – 0,005 % (50 ppm).

Идентификацию белков осуществляли по пептидному фингерпринту (пептидной карте триптических масс), при помощи программы Mascot www.matrixscience.com, для трипсинолиза

использовали модифицированный трипсин Promega. Поиск проводился в базе данных NCBI среди белков всех организмов с указанной точностью с учетом возможного окисления метионинов кислородом воздуха.

Исследования физиологических эффектов полученного ЛФ выполнялись на 20 белых рандомбредных крысах-самцах одного возраста, содержащихся в стационарных условиях вивария. Все животные находились на одинаковом рационе, при свободном доступе к воде и пище, в соответствии с нормами содержания лабораторных животных.

Согласно условию эксперимента, животные были разделены на две группы. Первая группа содержалась на стандартном рационе и служила контрольной. Крысам второй группы с помощью зонда *per os* вводили ЛФ в дозе 200 мг/кг в течение 2 месяцев. После снятия животных с опыта получали сыворотку крови и определяли уровни стероидных гормонов с использованием наборов УП «Хозрасчетное опытное производство Института биоорганической химии НАН Беларуси» в соответствии с прилагаемыми инструкциями. Содержание глюкозы, холестерина, триглицеридов, липопротеидов высокой и низкой плотности (ЛПВП и ЛПНП) определяли с помощью соответствующих наборов и по инструкциям производителя – НТПК «Анализ Х» (Минск).

Исследование состава микрофлоры толстой кишки экспериментальных животных проводили в соответствии с методическими рекомендациями [8]. Определяли удельное содержание бифидобактерий, стафилококков, дрожжей и плесневых грибов.

Для культивирования бифидобактерий использовали жидкую тиогликолевую среду (Himedia, Индия), определение функциональных свойств (антагонистической активности) популяций бифидобактерий проводили по степени их кислотообразующей активности в среде культивирования. Для идентификации золотистого стафилококка и плесневых грибов использовали подложки Rida Count (R-Biopharm AG, Германия) в соответствии с инструкцией производителя. Концентрацию микроорганизмов в исходном материале менее 10^2 КОЕ/г не учитывали.

Результаты обработаны статистически с помощью программ Statistica 6.0, Origin 6.0. Данные представлены в виде средней N и ошибки средней n .

В работе использован электронно-микроскопический метод исследования. Изъятые участки печени, тонкой и толстой кишки фиксировали в растворе 3 %-ного глутарового альдегида и 1 %-ного параформа, после чего они измельчались и обрабатывались 2 %-ным раствором четырехокси осмия в 0,1M фосфатном буфере (pH 7,4), после промывания которым материал обезвоживали в растворах этанола возрастающей крепости и заключали в аралдит по общепринятой методике [9]. Образцы выдерживали в термостате при 56 °С до полной полимеризации аралдита, затем резали на ультратоме LKB (Швеция) и просматривали на электронном микроскопе JEM 100 CX (Япония).

Результаты и их обсуждение. В результате проведения генно-инженерных экспериментов были получены первичные трансгенные козлы Лак-1 и Лак-2. При осуществлении работ по созданию стада животных – продуцентов ЛФ человека использовалась сперма Лака-1 и его потомков. Средний показатель передачи трансгена потомству составил 50,0 %.

Содержание рекомбинантного ЛФ человека в молоке, рассчитанное для всего стада лактирующих животных, составило в среднем 5,7 г/л. Наличие трансгена в геноме коз и лактоферрина человека в молоке не повлияло негативно на здоровье животных.

В настоящее время стадо коз-продуцентов, являющееся «биореактором» получения высокоактивного ЛФ, содержащееся в Биотехнологическом центре с опытным производством РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по животноводству», насчитывает 205 голов, из которых 188 голов – самки, 17 голов – самцы.

Рекомбинантный ЛФ выделяли из сыворотки молока трансгенных коз с помощью катионообменной хроматографии.

Чистоту полученного препарата лактоферрина оценивали с помощью денатурирующего гель-электрофореза в полиакриламидном геле в присутствии додецилсульфата натрия (ДСН) (рис. 1). Согласно данным денситометрического анализа гелей, окрашенных Кумасси R-250, чистота полученного препарата ЛФ составляет более 98 %.

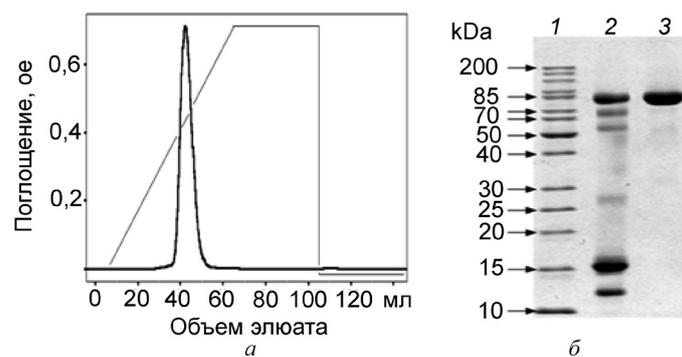


Рис. 1. Очистка рекомбинантного ЛФ с помощью катионообменной хроматографии на колонке HiPrep 16/10 SP XL. *a* – Профиль градиентной элюции ЛФ. Регистрация велась при длине волны 280 нм; *б* – Электрофореграмма (ДСН – электрофорез в 18 %-ном полиакриламидном геле) очищенного ЛФ и белков сыворотки молока трансгенной козы: 1 – стандарты молекулярных масс (Fermentas, кат. №SM0661); 2 – сыворотка молока; 3 – очищенный ЛФ

С помощью MALDI-времяпролетной масс-спектрометрии (НИИ биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАМН) были получены точные массы выделенных лактоферринов: рекомбинантного ЛФ человека из молока трансгенных коз, природных ЛФ из козьего и женского молока (рис. 2). Молекулярные массы рекомбинантного ЛФ и ЛФ из женского молока совпадают и отличаются от таковой ЛФ из козьего молока.

Идентификацию ЛФ осуществляли по пептидному фингерпринту (пептидной карте триптических масс) при помощи программы Mascot (www.matrixscience.com). Согласно основным критериям достоверности идентификации в Mascot (количество «совпавших» пептидов, в предположении одного белка; паттерны протеолиза; отклонение массы белка от предполагаемой), рекомбинантный ЛФ идентифицирован как ЛФ человека.

Как показали результаты бактериологического исследования (табл. 1), при длительном скармливании лабораторным животным ЛФ наблюдается элиминация условно-патогенных микроорганизмов. Накопление дрожжей и плесеней в кишечнике снижалось в 3,8 раза – общий титр грибов составил $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^3$ КОЕ/г, контроль – $(4,6 \pm 0,8) \cdot 10^3$ КОЕ/г ($p < 0,05$). Полученные результаты соответствуют известным данным о том, что фунгицидная активность ЛФ опосредуется разрушением клеточной стенки и связыванием белка с плазмалеммой *C. albicans*, а изменение мембранного потенциала провоцирует гибель грибных клеток [10].

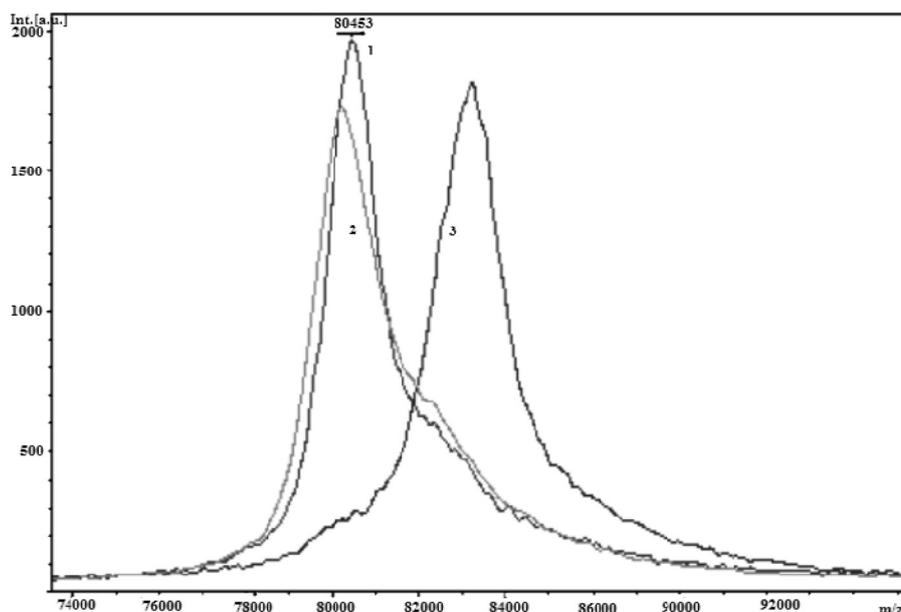


Рис. 2. Масс-спектры лактоферрина из козьего молока (3), женского молока (2) и из молока трансгенных коз (1)

Т а б л и ц а 1. Влияние лактоферрина на отдельных представителей микробиоценоза толстой кишки крыс после 2-месячного скормливания

Серия	Вид микроорганизма, КОЕ/г		
	<i>Bifodobacterium</i> spp.	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Fungi</i>
Контроль	$(10 \pm 2,1) \cdot 10^9$	$(10,6 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(4,6 \pm 0,8) \cdot 10^3$
ЛФ, 200 мкг/кг	$(11,6 \pm 2,2) \cdot 10^9$	$(1,8 \pm 0,13) \cdot 10^3*$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^3*$

П р и м е ч а н и е: * – достоверные различия от контрольной группы ($p < 0,05$), $n = 10$.

ЛФ, введенный в пищевой рацион, оказывал наивысший бактерицидный эффект в отношении грамположительных кокков. Накопление золотистого стафилококка уменьшалось в 5,6 раза и составило $1,8 \pm 0,13$ КОЕ/г против $(10,6 \pm 4,6) \cdot 10^3$ КОЕ/г в контроле.

Физиологические процессы роста и развития бифидобактерий ЛФ существенно не затрагивал, общий титр *Bifodobacterium* spp. на фоне длительного воздействия ЛФ имел тенденцию к росту на 16,0 %.

Таким образом, системное потребление рекомбинантного ЛФ неблагоприятно отражается на процессах роста грамположительных стафилококков. ЛФ оказывает противогрибковый эффект и поддерживает развитие пробиотической микрофлоры.

Исследование основных показателей обмена в сыворотке крови при потреблении ЛФ показало, что содержание общего белка практически не изменялось, концентрация глюкозы имела тенденцию к снижению на 9,5 % (табл. 2). Установлено достоверное увеличение показателей липидного обмена – общего холестерина, ЛПНП и ЛПВП – на 12,42, 50,79 и 22,19 % соответственно по сравнению с контрольной группой.

Т а б л и ц а 2. Некоторые биохимические показатели в сыворотке крови крыс при пероральном введении лактоферрина в течение 2 месяцев

Показатель	Контроль	ЛФ
Глюкоза (ммоль/л)	$8,75 \pm 0,38$	$7,96 \pm 0,41$
Общий белок (г/л)	$82,29 \pm 1,108$	$84,32 \pm 1,29$
Холестерин (ммоль/л)	$1,704 \pm 0,057$	$1,915 \pm 0,085*$
ЛПВП (ммоль/л)	$0,130 \pm 0,007$	$0,158 \pm 0,012*$
ЛПНП (ммоль/л)	$0,722 \pm 0,078$	$1,088 \pm 0,109*$
Тестостерон (нмоль/л)	$8,19 \pm 1,48$	$15,48 \pm 2,55*$
Прогестерон (нмоль/л)	$3,95 \pm 0,34$	$6,18 \pm 0,93*$
Эстрадиол (нмоль/л)	$0,22 \pm 0,015$	$0,18 \pm 0,009*$

П р и м е ч а н и е: * – достоверные отличия от контрольной группы ($p < 0,05$), $n = 10$.

Под влиянием ЛФ уровни тестостерона и прогестерона в сыворотке крови крыс достоверно возрастали на 89,01 и 56,85 % соответственно. Напротив, содержание эстрадиола значимо снижалось на 20,38 %, что, возможно, связано с подавлением активности ароматазы, которая участвует в преобразовании тестостерона в эстрадиол.

Повышение уровней холестерина (как первичного звена синтеза половых гормонов), тестостерона и прогестерона указывает на активацию всей цепочки реакций стероидогенеза и может являться одним из механизмов реализации метаболических эффектов ЛФ.

Полученные результаты соответствуют и подтверждают известные данные [11; 12] и свидетельствуют о том, что ЛФ способствует ускорению основного метаболизма и проявляет выраженные анаболические свойства.

Электронно-микроскопические исследования печени, тонкой и толстой кишки экспериментальных крыс, получавших в течение 2 месяцев препарат лактоферрина, показали повышение функциональной активности изучаемых органов.

ЛФ активирует метаболические процессы в клетках паренхимы печени и ее синусоидных капиллярах. Усиливается белоксинтезирующая функция гепатоцитов, на что указывает выявление

ние в перинуклеарной зоне гепатоцеллюлярных комплексов гранулярной эндоплазматической сети в виде расширенных канальцев, усеянных рибосомами. Агранулярная цитоплазматическая сеть и пластинчатый комплекс Гольджи характеризуются гиперплазией мембран и расширением канальцев за счет увеличения метаболической активности и накопления в них белков и липидов (рис. 3, а).

В области расположения синтетического аппарата клеток – гладкого эндоплазматического ретикулума и аппарата Гольджи, отмечаются скопления гранул гликогена. Одновременно выявляются очаги секвестрированного гликогена, диффузно рассеянного в цитоплазме гепатоцита, свидетельствующие о повышении интенсивности углеводного обмена в печени – расщеплении гранул гликогена и высвобождения глюкозы.

Повышается функциональная активность и выявляемость клеток синусоидных капилляров – перисинусоидальных липоцитов и звездчатых макрофагов (клеток Купфера), в цитоплазме которых отмечаются отложения крупных липидных капель, заполняющих весь их цитоплазматический матрикс (рис. 3, б).

Дилатация синусоидных капилляров печени и переполнение их элементами крови указывает на повышение уровня гемопоза и интенсификацию обменных процессов между кровью и клетками печени.

Отмечается активация синтетических процессов в клетках эпителиального пласта слизистой оболочки тонкой и толстой кишки. Бокаловидные экзокриноциты переполнены слизистым секретом, который выделяется в просвет кишок и стимулирует процессы пристеночного пищеварения (рис. 3, в). Повышение выявляемости в стенке тонкой и толстой кишки иммунокомпетентных клеток – эозинофилов и тучных клеток – свидетельствует о стимулирующем влиянии ЛФ на иммунную систему желудочно-кишечного тракта экспериментальных животных (рис. 3, г).

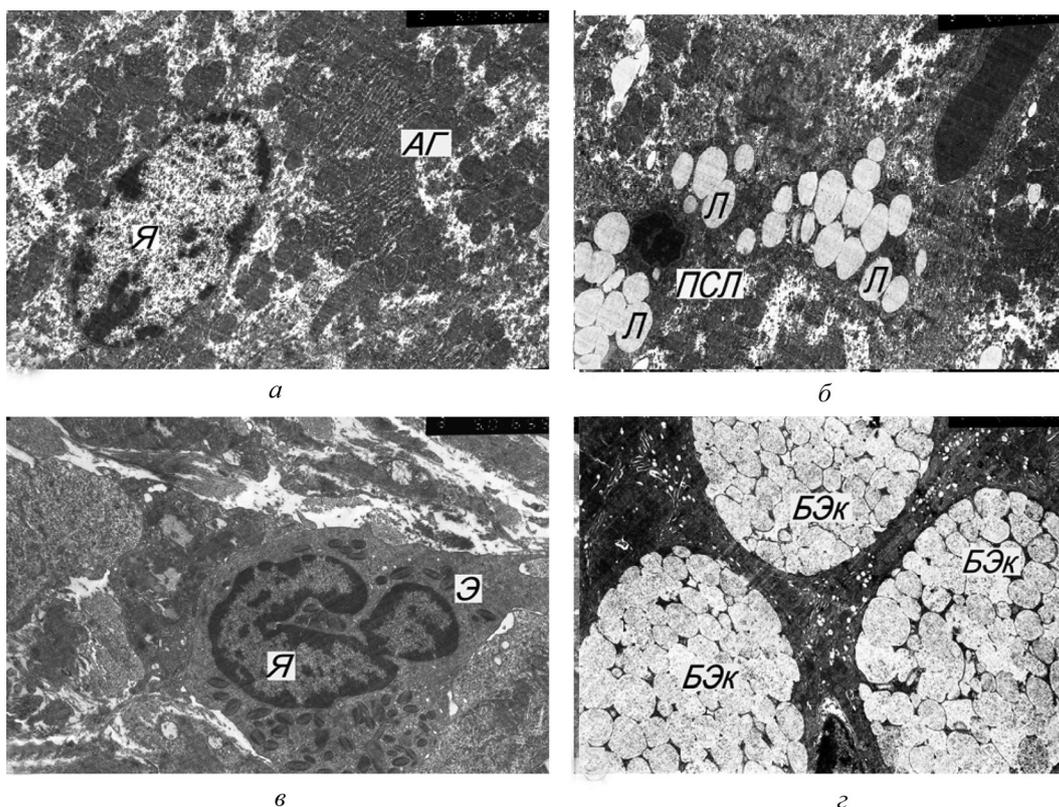


Рис. 3. Ультраструктурная организация гепатоцита (а), синусоидного капилляра печени (б), слизистой оболочки толстой кишки (в, г) экспериментальных крыс, получавших в течение 2 мес. очищенный ЛФ. Гиперплазия мембран пластинчатого комплекса Гольджи (а); скопления липидных капель в цитоплазме перисинусоидального липоцита (б); активированный эозинофил (в); бокаловидные экзокриноциты, переполненные слизистым секретом (г). Я – ядро, АГ – аппарат Гольджи, ПСП – перисинусоидальный липоцит, Л – липидные капли, Э – эозинофил, БЭК – бокаловидный экзокриноцит

Заключение. В результате проведения генно-инженерных экспериментов в рамках выполнения программ Союзного государства «БелРосТрансген» и «БелРосТрансген-2» был осуществлен трансгенез ДНК-конструкций rhLf5 и rhLf3, предоставленных Институтом биологии гена РАН, в зиготы коз с последующей их трансплантацией животным-реципиентам. Получены первичные козлы, сперма которых была использована для создания стада. Среднее содержание рекомбинантного ЛФ человека в молоке лактирующих животных составило 5,7 г/л, а показатель передачи трансгена потомству равнялся 50,0 % и не изменялся за весь период формирования стада животных-продуцентов на протяжении 6 лет. Создан банк спермы трансгенных козлов-производителей.

Разработан метод очистки ЛФ из молока трансгенных коз. Чистота полученного препарата составила более 98 %. С помощью масс-спектрометрии показана идентичность между рекомбинантным ЛФ, выделенным из молока коз-продуцентов, и природным, полученным из женского молока.

Установлено, что системное потребление рекомбинантного ЛФ экспериментальными животными приводит к выраженному подавлению роста грамположительных стафилококков. ЛФ проявляет фунгицидный эффект и поддерживает развитие пробиотической микрофлоры.

Анализ биохимических показателей в сыворотке крови опытных животных свидетельствует об активации стероидогенеза и обмена липидов. ЛФ ускоряет основной обмен и проявляет выраженные анаболические свойства.

ЛФ стимулирует обменные и регенераторные процессы в печени и способствует пролиферации печеночных клеток. Возрастает функциональная активность иммунокомпетентных клеток желудочно-кишечного тракта – эозинофилов и тучных клеток, отмечается стимуляция секреторных процессов в клетках эпителиального пласта слизистой оболочки тонкой и толстой кишки.

В ходе выполнения программы «БелРосТрансген-2» коллективом авторов показано положительное действие рекомбинантного ЛФ человека в экспериментальных моделях антибиотик-ассоциированного дисбактериоза, химиотерапии и возрастного гипогонадизма [13–15]. Установлены протекторные эффекты рекомбинантного ЛФ человека в отношении токсического действия эндотоксина кишечной палочки на культуру клеток HeLa [16], **проводятся исследования его опухолередуцирующего действия при раке молочной железы.**

Разработаны и внесены в реестр государственной регистрации технические условия (ТУ) на сырье, субстанцию и продукты на ее основе: ТУ ВУ 100235722.212–2012 «Молоко козье с лактоферрином человеческим рекомбинантным» (госрегистрация № 034516); ТУ ВУ 100235722.213–2013 «Лактоферрин человеческий рекомбинантный» (госрегистрация № 037647); ТУ ВУ 100235722.216–2013 «Добавка к пище биологически активная КАПЕЛЛАКТ-ИММУНО» (госрегистрация № 039261); ТУ ВУ 100235722.218–2013 «Добавка к пище биологически активная ФОРТЕЛАКТ-ИММУНО» (госрегистрация № 039263).

Таким образом, на настоящий момент в Республике Беларусь заложены научно-методические и технологические основы для организации производства рекомбинантного ЛФ человека и препаратов на его основе, а также проведения их до- и клинических испытаний. Проведенная работа является приоритетной и создает научно-технологическую базу для развития нового для Республики Беларусь направления фарминдустрии на основе использования трансгенных млекопитающих-продуцентов.

Выражаем благодарность за помощь в проведении масс-спектрометрического анализа М. В. Серебряковой (НИИ биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАМН).

Список использованной литературы

1. Волков, Г. Л. Инновационные технологии в биофармацевтике: модерн и традиции / Г. Л. Волков, Е. С. Гаврилюк // Фармацевтическая отрасль. – 2011. – № 5 (28). – С. 94–98.
2. Lai, T. Advances in Mammalian Cell Line Development / T. Lai, Y. Yang, S. K. Ng // Technologies for Recombinant Protein Production Pharmaceuticals (Basel). – 2013. – Vol. 6, N 5. – P. 579–603.
3. Use of Transgenic Animals in Biotechnology: Prospects and Problems / O. G. Maksimenko [et al.] // Acta Naturae. – 2013. – Vol. 5, N 1. – P. 33–46.
4. Recombinant human lactoferrin from transgenic goats: isolation and physicochemical properties / I. Semak [et al.] // The Xth International Conference on Lactoferrin, Structure, Function and applications, 08–12 May, 2011. – Mazatlan, Mexico. P-VI-6. – P. 74.

5. Recombinant human lactoferrin expressed in transgenic goats / A. Budzevich [et al.] // The Xth International Conference on Lactoferrin, Structure, Function and applications, 08–12 May, 2011. – Mazatlan, Mexico. O-VI-2. – P. 66.
6. Multifunctional iron bound lactoferrin and nanomedicinal approaches to enhance its bioactive functions / J. R. Kanwar [et al.] // *Molecules*. – 2015. – Vol. 20, N 6. – P. 9703–9731.
7. Production of human lactoferrin in animal milk / I. L. Goldman [et al.] // *Biochem. Cell Biol.* – 2012. – Vol. 90, N 3. – P. 513–519.
8. Микробиологическая и молекулярно-генетическая оценка воздействия наноматериалов на представителей микробиоценоза / Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – М., 2010. – 58 с.
9. *Боголепов, Н. Н.* Методы электронно-микроскопического исследования мозга / Н. Н. Боголепов. – М., 1976. – 71 с.
10. *Viejo-Díaz, M.* Different anti-Candida activities of two human lactoferrin-derived Peptides, Lfpep and kaliocin-1 / M. Viejo-Díaz, M. T. Andrés, J. F. Fierro // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 2005. – Vol. 49, N 7. – P. 2583–2588.
11. Inhibitory effects of bovine lactoferrin on the adherence of enterotoxigenic *Escherichia coli* to host cells / Y. Kawasaki [et al.] // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* – 2000. – Vol. 64, N 2. – P. 348–354.
12. *Shimizu, H.* Development of an enteric-coated lactoferrin tablet and its application / H. Shimizu // *BioMetals*. – 2004. – Vol. 17. – P. 343–347.
13. Human lactoferrin from transgenic goats prevents antibiotic-associated structural and metabolic damages in the digestive system / U. Lukashevich [et al.] // The XIth International Conference on Lactoferrin, Structure, Function and applications, October 6–10, 2013. – Rome, Italy, 2013. – P. 41.
14. Recombinant human lactoferrin: biological activity / A. Budzevich [et al.] // The XIth International Conference on Lactoferrin, Structure, Function and applications, October 6–10, 2013. – Rome, Italy, 2013. – P. 32.
15. Средство повышения уровня эндогенного тестостерона в крови / И. В. Залуцкий, Ю. А. Рудниченко, В. С. Лукашевич; Положительное решение предварительной экспертизы по заявке на патент № а20130982 от 14.08.2013 г.
16. Протекторные эффекты рекомбинантного человеческого лактоферрина в отношении токсического действия эндотоксина кишечной палочки на культуру клеток HeLa / М. О. Хотянович [и др.] // *Новости медико-биологических наук*. – 2011. – Т. 4, № 3. – С. 65–69.

Поступило в редакцию 12.10.2015

МЕДИЦИНА

УДК 618.11 – 006.6:577.212.04

Е. П. МИХАЛЕНКО¹, С. Е. ШЕЛКОВИЧ², Н. В. ЧЕБОТАРЕВА¹, А. Н. ЩАЮК¹,
Е. Н. МАЙСЕНЯ³, член-корреспондент Ю. Е. ДЕМИДЧИК², Э. В. КРУПНОВА¹

**ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ПОЛИМОРФИЗМ АРОМАТАЗЫ У ПАЦИЕНТОК
С СЕРОЗНЫМ РАКОМ ЯИЧНИКОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

¹Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

E.Michalenko@igc.bas-net.by; n.chebotareva@mail.ru; anyuta_8a@mail.ru; ekrupnova@inbox.ru

²Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск, Беларусь

s.shelkovich@mail.ru; yu.demidchik@gmail.com

³Минский городской клинический онкологический диспансер, Минск, Беларусь

an-el@mail.ru

В работе изучена частота распределения полиморфных вариантов гена ароматазы у белорусских пациенток с серозным раком яичников. В данной популяции пациентов установлена связь генетического полиморфизма rs10046 с риском развития серозного рака яичников у женщин старше 50 лет: генотип СТ в группе пациенток встречался достоверно реже (OR = 0,58; 95 % CI: 0,37–0,91; $p = 0,023$).

Ключевые слова: генетический полиморфизм, ароматаза, эстрогены, серозный рак яичников.

A. P. MIKHALENKA¹, S. E. SHELKOVICH², N. V. CHEBOTAREVA¹, A. N. SCHAYUK¹, E. N. MAISENIA³,
Yu. E. DEMIDCHIK², E. V. KRUPNOVA¹

**GENE POLYMORPHISM OF AROMATASE IN PATIENTS WITH SEROUS OVARIAN CANCER
IN THE REPUBLIC OF BELARUS**

¹Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E.Michalenko@igc.bas-net.by; n.chebotareva@mail.ru; anyuta_8a@mail.ru; ekrupnova@inbox.ru

²Belarusian Medical Academy of Post-Graduate Education, Minsk, Belarus

s.shelkovich@mail.ru; yu.demidchik@gmail.com

³Minsk City Clinical Oncologic Dispensary, Minsk, Belarus

an-el@mail.ru

The aim of the present research was to study the frequency of the distribution of variants of gene polymorphism of aromatase (CYP19A1) in Belarusian patients with serous ovarian cancer. This population established the influence of gene polymorphism rs10046 with the risk of serous ovarian cancer in women older than 50 years: CT genotype in a group of patients with serous ovarian cancer was met significantly less than in the control group (OR = 0.58; 95 % CI: 0.37–0.91; $p = 0.023$).

Keywords: genetic polymorphism, aromatase, estrogens, serous ovarian cancer.

Введение. Многочисленные исследования показали, что большая часть злокачественных опухолей женской репродуктивной сферы, включая и рак яичников (РЯ), являются гормонозависимыми. Доказано, что необходимым условием запуска процессов трансформации в клетках-мишенях служит увеличение содержания эстрогенов, в большей степени эстрадиола [1].

Эстрон и эстрадиол при помощи реакции ароматизации синтезируются из андростендиона и тестостерона соответственно. Ключевым ферментом этой реакции является ароматаза [2]. В геноме человека имеется одна копия гена ароматазы (CYP19A1), располагающаяся на длинном плече 15 хромосомы. Ген CYP19A1 включает 10 экзонов, девять из которых кодирующие [3]. Ген ароматазы CYP19A1 – высокополиморфный. При этом существуют выраженные межпопуляционные различия в частоте встречаемости полиморфных вариантов гена. Установлено, что неко-

торые полиморфизмы оказывают влияние на уровень гормонов. Уровень эстрогенов в значительной степени связан с двумя полиморфизмами в 3'UTR rs10046 (замена с.1531C>T) и rs4646 (замена с.1673G>T) этого гена. В исследованиях Даннинг и др. [4] впервые показана ассоциация аллеля С полиморфизма rs10046 с низким уровнем эстрогена и эстрадиола, а аллель Т определяет повышенную активность ароматазы [5]. Найман и др. выявили значительное увеличение эстрогена и эстрадиола у лиц с G генотипом полиморфизма rs4646 [6]. Полиморфизмы в 3'UTR расположены на расстоянии 142 п. н. друг от друга и находятся в неравновесном сцеплении.

Наиболее широко изученным является полиморфизм в интроне 4, который представляет собой тандемные повторы участка (TTTA)_n. Более низкое количество повторов (TTTA)_n гена *CYP19A1* ассоциируется с увеличением уровня андрогенов и снижением уровня эстрогенов в крови, и возможно, снижением ферментативной активности ароматазы [7].

Так как злокачественные опухоли яичников в большинстве случаев являются гормонозависимыми, то изучение генетических ферментов метаболизма эстрогенов у пациенток с РЯ позволит установить их вклад в процесс опухолеобразования. Исходя из вышеизложенного, целью работы было изучение частоты распределения полиморфных вариантов *CYP19A1* у белорусских пациенток с серозным РЯ.

Материалы и методы исследования. Целевая группа представлена 200 пациентками с серозным РЯ, которые были обследованы и прошли лечение в Минском городском клиническом онкологическом диспансере с июля 2008 по март 2011 г. Возраст больных варьировал от 18,7 до 83,5 лет, составлял в среднем 58,1 лет. Контрольная группа состояла из 192 женщин без онкопатологии и соответствовала возрасту, наличию сопутствующих заболеваний исследуемой группы. Выделение тотальной ДНК из цельной крови выполняли фенол-хлороформным методом. Были исследованы 3 полиморфизма гена *CYP19A1*: rs10046, rs4646 и (TTTA)_n повторы. Праймеры синтезировались ОДО «Праймтех», Беларусь. Условия ПЦР для каждого из фрагментов были подобраны экспериментально.

Определение полиморфизмов rs10046 и rs4646 осуществлялось методом капиллярного фореза. Терминальную реакцию проводили с использованием коммерческого набора BigDye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems, США). Определение нуклеотидной последовательности проводилось на автоматическом секвенаторе Applied Biosystems 3500 DNA Analyzer. Полученные последовательности ДНК анализировались в программе Sequence Scanner v1.0 (рис. 1).

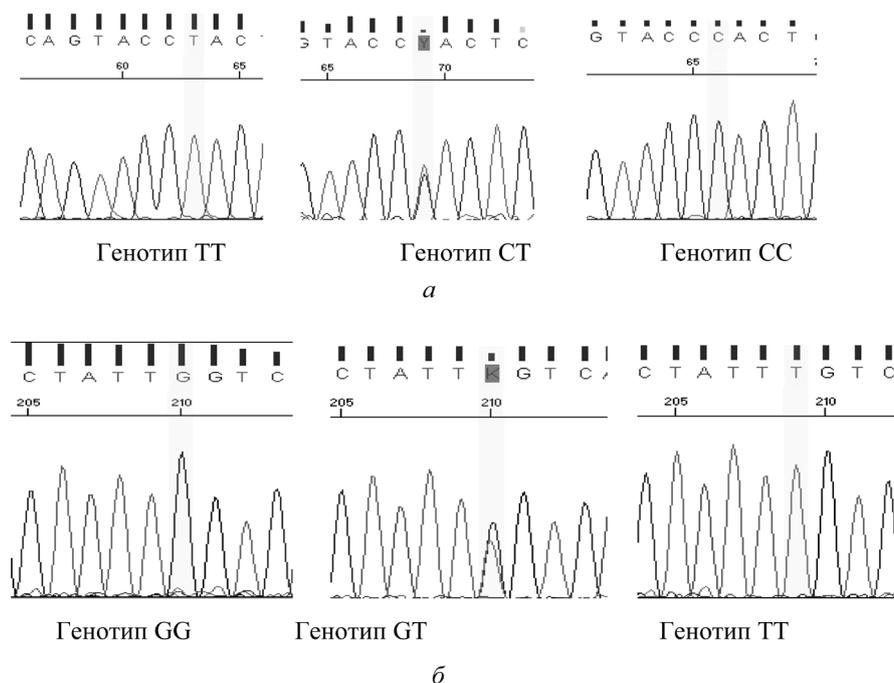


Рис. 1. Фрагмент нуклеотидной последовательности гена *CYP19A1*: а – фрагмент последовательности с полиморфизмом rs10046; б – фрагмент последовательности с полиморфизмом rs4646

Частота распределения полиморфных rs4646 и rs10046 и их комбинаций у исследуемых групп в зависимости от возраста

Генотип	Всего						Моложе 50 лет						Старше 50 лет						
	Пациенты с РЯ, n = 200		Контроль, n = 192		OR (95 % CI)		Пациенты с РЯ, n = 46		Контроль, n = 38		OR (95 % CI)		Пациенты с РЯ, n = 154		Контроль, n = 154		OR (95 % CI)		
	n	%	n	%			n	%	n	%			n	%	n	%			
rs10046																			
CC	40	20,0	31	16,2	1,29(0,77–2,18)		9	19,6	5	13,2	1,30(0,42–4,04)		31	20,1	26	16,9	1,24 (0,69–2,21)		
CT	92	46,0	107	55,7	0,67(0,45–1,01)		23	50,0	17	44,7	1,23 (0,56–2,92)		69	44,8	90	58,4	0,58 (0,37–0,91)		
TT	68	34,0	54	28,1	1,32(0,86–2,02)		14	30,4	16	42,1	0,67 (0,27–1,66)		54	35,1	38	24,7	1,65 (1,01–2,71)		
rs4646																			
GG	127	63,5	110	57,3	1,29(0,86–1,95)		31	67,4	25	65,8	1,07 (0,43–2,67)		96	62,4	85	55,2	1,34 (0,85–2,12)		
GT	65	32,5	78	40,6	0,70(0,47–1,06)		14	30,4	12	31,6	0,95 (0,37–2,40)		51	33,1	66	42,9	0,66 (0,42–1,05)		
TT	8	4,0	4	2,1	1,36(0,58–6,61)		1	2,2	1	2,6	0,82 (0,05–13,6)		7	4,5	3	1,9	2,40 (0,61–9,45)		
rs10046/rs4646																			
CC/GG	9	4,5	11	5,8	0,77(0,31–1,92)		1	2,2	2	5,3	0,40 (0,03–2,59)		8	5,2	9	5,8	0,88 (0,33–2,35)		
CC/GT	24	12,0	16	8,3	1,50(0,77–2,92)		7	15,2	2	5,3	3,23 (0,63–16,6)		17	11,0	14	9,1	1,24 (0,59–2,62)		
CC/TT	7	3,5	4	2,1	1,71(0,49–5,92)		1	2,2	1	2,6	0,82 (0,05–13,6)		6	3,9	3	1,9	2,04 (0,50–8,31)		
CT/GG	50	25,0	45	23,4	1,08(0,68–1,73)		16	34,8	7	18,4	2,36 (0,85–6,55)		34	22,1	38	24,7	0,86 (0,51–1,47)		
CT/GT	41	20,5	62	32,3	0,54(0,34–0,85)		7	15,2	10	26,3	0,50 (0,17–1,48)		34	22,1	52	33,8	0,55 (0,33–0,92)		
CT/TT	1	0,5	0	0	2,89(0,12–71,5)		0	0	0	0	–		1	0,6	0	0	3,02 (0,12–74,80)		
TT/GG	68	34,0	54	28,1	1,32(0,86–2,02)		14	30,4	16	42,1	0,60 (0,24–1,48)		540	35,1	38	24,7	1,65 (1,01–2,70)		
TT/GT	0	0	0	0	–		0	0	0	0	–		0	0	0	0	–		
TT/TT	0	0	0	0	–		0	0	0	0	–		0	0	0	0	–		

Определение (TTTA)_n повторов гена *CYP19A1* осуществляли методом фрагментного анализа с помощью набора реактивов (размерный стандарт S 450, HI-DI-formamide) с последующим анализом продуктов реакции на автоматическом секвенаторе Applied Biosystems 3500 DNA Analyzer. Анализ результатов проводился в программе GeneMapper. Согласно принятым подходам, tandemные повторы (TTTA)₇, (TTTA)₈, (TTTA)₉ объединяются в группу «короткие фрагменты» – S (short); tandemные повторы (TTTA)₁₀, (TTTA)₁₁, (TTTA)₁₂ объединяются в группу «длинные фрагменты» – L (long). Для валидации результатов фрагментного анализа у 16 (8 %) пациентов было проведено прямое секвенирование исследуемого фрагмента ДНК. Статистическая обработка материала проводилась с использованием программы GraphPad InStat Version 3.05. Об ассоциации генотипов с предрасположенностью к РЯ судили по величине отношения шансов (oddsratio, OR). OR указан с 95 %-ным доверительным интервалом (95 % CI). Для оценки достоверности различий между выборками использовали критерий χ^2 с поправкой Йэтса.

Результаты и их обсуждение. Полиморфизмы rs4646 и rs10046 гена *CYP19A1*, расположенные в 3' нетранслируемой области, связаны с уровнем стероидных гормонов и находятся в неравновесном сцеплении. В таблице представлены результаты анализа данных полиморфизмов у пациенток с РЯ и контрольной группе.

Распределение частот генотипов полиморфизма rs10046 у пациенток РЯ (генотип CC – 20,0 %; генотип CT – 46,0 % и TT – 34,0 %) и полиморфизма rs4646 (генотип GG – 63,5 %; генотип GT – 32,5 % и TT – 4,0 %) статистически не отличалось от распределения частот данных полиморфизмов у женщин без онкопатологии. Анализ комбинаций генотипов этих полиморфизмов показал, что комбинация CT/GT достоверно чаще встречается у женщин без онкопатологии (OR = 0,54; 95 % CI: 0,34–0,853; $p = 0,011$). Полученные результаты указывают на защитную роль гетерозиготных генотипов в риске развития серозного РЯ в данной выборке. Существуют выраженные возрастные различия синтеза эстрогенов у женщин. У женщин с сохраненной менструальной функцией эстрогены в основном продуцируются в яичниках, а у женщин в постменопаузе производство эстрогена яичниками резко снижается и основным источником циркулирующих эстрогенов является преобразование андрогенов в эстрогены в периферических тканях (например, жировая ткань). Заключительный этап этого преобразования катализируется ароматазой [8]. Можно предположить, что роль ароматазы как ключевого фермента преобразования андрогенов в эстрогены, возрастает с увеличением возраста женщины. Мы провели анализ полиморфизмов rs4646 и rs10046 в разных возрастных группах (таблица).

Была выявлена ассоциация полиморфизма rs10046 с риском развития РЯ у женщин старше 50 лет. Генотип CT в группе пациенток встречался достоверно реже по сравнению с контрольной группой (OR = 0,58; 95 % CI: 0,37–0,91; $p = 0,023$), что указывает на защитную роль этого генотипа у женщин старше 50 лет. Анализ комбинаций генотипов полиморфизмов rs10046/rs4646 показал, что комбинация CT/GT достоверно чаще встречается у женщин без онкопатологии (OR = 0,55; 95 % CI: 0,33–0,92; $p = 0,03$).

На следующем этапе мы провели анализ ассоциации полиморфизма в интроне 4 с риском развития РЯ.



Рис. 2. Частота встречаемости аллельных вариантов (TTTA)_n-полиморфизма в интроне 4 гена *CYP19A1* в исследуемых группах

В нашем исследовании не выявлено различий по частоте встречаемости генотипов (ТТТА) п-полиморфизма у пациенток с РЯ и женщин без онкопатологии. Анализ ассоциации аллельных вариантов данного полиморфизма с риском возникновения РЯ с учетом возраста пациенток также не обнаружил достоверных различий между исследуемыми группами (рис. 2).

(ТТТА)п-полиморфизм широко изучается в отношении риска развития рака молочной железы и эндометрия в популяциях Западной Европы и России. Исследования у пациенток с РЯ ранее не проводились. Российскими исследователями не выявлено связи данного полиморфизма с синдромом поликистоза яичников. Необходимо отметить, что основным ограничением исследований микросателлитного полиморфизма в интроне 4, характеризующегося большим количеством полиморфных вариантов, является статистическая мощность исследуемой выборки.

Заключение. Заболевание женщин злокачественными формами рака репродуктивной системы представляет собой острейшую проблему не только в области медицины, но и социальной сферы. В структуре онкологических заболеваний повышается частота заболеваемости женщин репродуктивного возраста, что является серьезным препятствием на пути реализации государственной программы повышения рождаемости. Одним из подходов для выяснения механизмов развития опухоли является ее молекулярная характеристика. К настоящему моменту мировое сообщество исследователей генетической предрасположенности к возникновению злокачественных опухолей пришло к однозначному выводу о необходимости проведения генетических тестов с целью выявления генетических полиморфизмов, ассоциированных с конкретной онкопатологией.

Таким образом, впервые проведено изучение частоты распределения полиморфных вариантов (ТТТА)п-полиморфизма в интроне 4, rs10046 и rs4646 в 3' нетранслируемой области гена *CYP19A1* у пациенток с серозным раком яичников и женщин без онкопатологии, проживающих на территории Республики Беларусь. В нашем исследовании выявлена защитная роль комбинации СТ/ГТ полиморфизмов rs10046 и rs4646 в 3' нетранслируемой области гена *CYP19A1* в развитии серозного РЯ (OR = 0,54; 95 % CI: 0,34–0,853; $p = 0,011$). В данной популяции пациентов установлена связь генетического полиморфизма rs10046 в 3' нетранслируемой области гена *CYP19A1* с риском развития серозного рака яичников у женщин старше 50 лет: генотип СТ в группе пациенток встречался достоверно реже (OR = 0,58; 95 % CI: 0,37–0,91; $p = 0,023$).

Список использованной литературы

1. Берштейн, Л. М. Гормональный канцерогенез / Л. М. Берштейн. – Санкт-Петербург, 2000. – 199 с.
2. History of aromatase: saga of an important biological mediator and therapeutic target / R. J. Santen [et al.] // *Endocr. Rev.* – 2009. – Vol. 30, N 4. – P. 343–375.
3. Sebastian, S. A highly complex organization of the regulatory region of the human CYP19 (aromatase) gene revealed by the Human Genome Project / S. Sebastian, S. E. Bulun // *J. Clin. Endocrinol. Metab.* – 2001. – Vol. 86, N 10. – P. 4600–4602.
4. Polymorphisms associated with circulating sex hormone levels in postmenopausal women / A. M. Dunning [et al.] // *J. Natl. Cancer Inst.* – 2004. – Vol. 96. – P. 936–945.
5. Aromatase gene and osteoporosis: relationship of ten polymorphic loci with bone mineral density / J. A. Riancho [et al.] // *Bone.* – 2005. – Vol. 36. – P. 917–925.
6. Genetic variation at the CYP19A1 locus predicts circulating estrogen levels but not breast cancer risk in postmenopausal women / C. A. Haiman [et al.] // *Cancer Res.* – 2007. – Vol. 67. – P. 1893–1897.
7. CYP19 gene: a genetic modifier of polycystic ovary syndrome phenotype / N. Xita [et al.] // *Fertil. Steril.* – 2010. – Vol. 94, N 1. – P. 250–254.
8. Aromatase expression in women's cancers. Review / S. E. Bulun [et al.] // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* – 2007. – Vol. 106. – P. 81–96.

Поступило в редакцию 18.03.2015

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 504.064:504.53(99)

*Т. И. КУХАРЧИК, С. В. КАКАРЕКА***СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОЧВ РАЙОНА ГОРЫ ВЕЧЕРНЕЙ
(ЗЕМЛЯ ЭНДЕРБИ, ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА)***(Представлено академиком В. Ф. Логиновым)**Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь
tkukharchyk@gmail.com; sk001@yandex.ru*

В сообщении приведены результаты химико-аналитических исследований проб почв, отобранных в районе горы Вечерняя (Земля Эндерби, Восточная Антарктида) во время 4-й, 5-й и 7-й Белорусских антарктических экспедиций. Впервые для данного региона охарактеризован химический, гранулометрический и минералогический состав почв, определено содержание водорастворимых соединений, макро- и микроэлементов, нефтепродуктов. Показана связь содержания тяжелых металлов и нефтепродуктов с предыдущей хозяйственной деятельностью в районе горы Вечерней.

Ключевые слова: Антарктида, Земля Эндерби, Белорусские антарктические экспедиции, почвы, химический состав почв.

*T. I. KUKHARCHYK, S. V. KAKAREKA***COMPOSITION AND PROPERTIES OF SOILS NEAR MOUNT VECHERNYAYA
(ENDERBY LAND, EAST ANTARCTICA)***Institute for Nature Management of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
tkukharchyk@gmail.com; sk001@yandex.ru*

The results of chemical analysis of soil samples taken near Mount Vechernyaya (Enderby Land, East Antarctica) during the 4th, 5th, and 7th Belarusian Antarctic expeditions are given. For the first time, in this region the chemical, grain size and mineralogical composition of the soil is characterized. The content of water-soluble compounds, macro- and microelements, mineral oil is defined. The connection of elevated concentrations of heavy metals and hydrocarbons with the previous human activity in Mount Vechernyaya region is shown.

Keywords: Antarctica, Enderby Land, Belarusian Antarctic Expeditions, Soils, Chemical content.

Введение. К настоящему времени накоплена обширная информация, касающаяся различных аспектов почвообразования в условиях полярного климата, физических, химических и микробиологических свойств почв в разных регионах Антарктики, температурных режимов, особенностей формирования почвенного профиля и др. [1–5]. Наиболее исследованы почвы Сухих долин Мак-Мердо, островов Кинг-Джордж, Хассуэл и Южно-Шетландских, Антарктического полуострова (Западная Антарктида), оазиса Ларссеман, Вестфоль и некоторых других (Восточная Антарктида). Что касается района горы Вечерней, то имеющиеся данные носят весьма общий характер; ближайшая станция, на которой выполнялись исследования с отбором проб почв – станция Молодежная [3; 6–8].

Цель сообщения – охарактеризовать свойства почв одного из оазисов Восточной Антарктиды в районе горы Вечерней по результатам Белорусских антарктических экспедиций. Здесь планируется строительство Белорусской антарктической станции (БАС) и данные об исходном состоянии территории послужат отправной точкой последующего мониторинга и оценки воздействия. Последствия более ранней хозяйственной деятельности могли сказаться на состоянии почв, поскольку в период с 1980 по 1991 г. здесь функционировала в круглогодичном автономном

режиме полевая база «Гора Вечерняя» Российской антарктической экспедиции (РАЭ), которая обеспечивала работу аэродрома.

Материалы и методы исследования. Отбор проб почв/твердых субстратов осуществлен участниками 4-й (2011–2012), 5-й (2012–2013) и 7-й БАЭ (2014–2015) А. А. Гайдашовым и В. Е. Мямным в районе планируемого размещения Белорусской антарктической станции на г. Вечерняя. Всего во время трех экспедиций было заложено 10 точек на участках с рыхлыми отложениями и отобрано 29 проб почв. Формировались точечные пробы, которые отбирались на всю вскрытую глубину (как правило, до 15–20 см). В точке 50 заложена прикопка глубиной 30 см, из которой отобраны 4 пробы (0–2, 2–10, 10–20 и 20–30 см). Пробы почв/грунта отбирались в п/э пакеты или пластиковые емкости и хранились в холодном месте до доставки в Беларусь. Перед началом работ пробы распаковывались, проводилось их описание. Пробоподготовка почв осуществлялась в химико-аналитической лаборатории в соответствии с общепринятыми методиками. Химико-аналитические определения выполнены в аккредитованных лабораториях Института природопользования НАН Беларуси, филиала «Центральная лаборатория» РУП «Научно-производственный центр по геологии», ГУ «Республиканский центр аналитического контроля в области охраны окружающей среды».

Для изучения гранулометрического состава почвы разделялись на 7 фракций методом ситования; этим методом определялось также содержание мелкозема (фракции менее 1 мм). Содержание глинистых и пылеватых частиц определялось с помощью отмучивания в соответствии с ГОСТ 8735–88. Содержание пород и минералов определялось методами петрографической разборки и минералогического анализа песка, макрокомпонентного состава – согласно ГОСТ 26318.2.84–ГОСТ 26318.14–84, содержание органического вещества – ГОСТ 26213–91, обменного кальция и магния – методами ЦИНАО (ГОСТ 26487–85), подвижных фосфора и калия – по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26207–91), гидролитической кислотности – по методу Каппена в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26212–91), содержание общего азота – по ГОСТ 26107–84, водорастворимые соединения – по ГОСТ 26423–85.

Определение тяжелых металлов в пробах почвы осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), нефтепродуктов, согласно методике ПНДФ 16.1:2.21–98 (М 03-03-2012).

Природный комплекс, получивший наименование «Гора Вечерняя», расположен в западной части Земли Эндерби на Холмах Тала (восточная часть), в прибрежной зоне залива Алашеева моря Космонавтов, в 20 км от станции Молодежная. Он включает ряд скалистых гряд с доминирующей высотой – собственно г. Вечерней (272,0 м) и несколько более низких вершин, прорывающих ледовый покров Антарктиды у самого берега моря Космонавтов. Данная местность вытянута примерно на 8 км вдоль берега, наибольшая ширина составляет около 2 км. Ледники занимают 65–70 % площади, скалы, не покрытые льдом – 30–35 %, озера – 0,3–0,5 %.

Оазис Вечерний изолирован от ближайшего к нему оазиса Молодежного снежниками. Почвенный покров сформировался лишь фрагментарно в местах, не перекрытых ледниками, там, где есть условия для накопления рыхлого материала – в понижениях склонов и ложбинах стока. Площадь, занятая почвами в пределах района размещения БАС, занимает не более 5–10 % свободной ото льда поверхности (как и для других оазисов Антарктиды). Остальная территория представлена скалистыми породами.

Почвообразующими породами являются продукты выветривания коренных пород, подвергшихся гравитационному перемещению – коллювий, а также флювиогляциальные отложения. Почвы неразвитые, верхние горизонты представлены щебнисто-гравийным и песчано-гравийным материалом. Различия почв обусловлены местоположением в рельефе и особенностями увлажнения за счет таяния снежников в летнее время и дальнейшего распределения талой воды (рисунок). Глубина рыхлого профиля, как правило, не превышает 20 см.

Результаты и их обсуждение.

Гранулометрический и минералогический состав почв. Анализ отобранных проб показал, что почвы (почвоподобные тела) представлены преимущественно песком разной крупности (от крупного до мелкого). На долю мелкозема (фракции диаметром менее 1 мм) для большинства случаев приходится от 21,7 до 40,7 %. Лишь в пробах, отобранных из прикопки (т. 50), зафиксиро-



а



б

Примеры формирующихся почв в районе г. Вечерней: *а* – в нижней части склона, растительность отсутствует; *б* – в лощине, развито лишайниковое сообщество (фотографии В. Е. Мямина)

ровано более высокое его содержание (от 67,3 % на глубине 0–2 см до 95,7 % на глубине 20–30 см), что свидетельствует о выносе продуктов выветривания вниз по профилю с инфильтрационными потоками. Такая ситуация характерна для небольшого относительно плоского участка. В основном же вынос мелкодисперсных частиц осуществляется латеральными потоками.

Содержание глинистых и пылеватых частиц в пробах варьирует от 0,6 до 22,6 %, чем и обусловлена бесструктурность почв (табл. 1). На низкое содержание глинистых частиц в антарктических почвах указано в работах [4; 9]. Считается, что внутрипочвенное образование глинистых частиц (и глинистых минералов) наиболее выражено в условиях субарктического пояса (п-в Кинг-Джорж), хотя возможно и в прибрежных зонах Антарктики.

Т а б л и ц а 1. Гранулометрический состав почвенных проб, %

Номер пробы	Размер фракций, мм								Содержание глинистых и пылевых частиц в песке, %
	менее 0,16	0,16–0,315	0,315–0,63	0,63–1,25	1,25–2,50	2,50–5,0	5,0–10,0	более 10,0	
25	13,2	8,4	12,6	29	22,4	1,5	5,4	7,5	3,8
31	1,6	6,2	16,4	37,2	24,2	1,8	7,1	5,5	0,6
27	48,0	10,4	6,4	12,6	12,2	4,1	5,7	0,6	22,6
29	34,6	9,6	10,2	18	17,6	2,5	2,3	5,2	20,2

В пробах почв характерно преобладание первичных минералов, среди которых доминируют кварц и гранит. Прослеживается четкая зависимость изменения минералогического состава почвы от размера фракции: с уменьшением фракции повышается доля кварца (достигая 80 % для фракции 0,16 мм), с увеличением фракции возрастает доля гранита, полевого шпата и диорита (до 71 % во фракции 2,5 мм). Содержание слюды незначительно: 0,1–0,8 % по массе. В единичных случаях в отдельных фракциях обнаруживается известняк и песчаник.

Преобладание первичных минералов в пробах почв района горы Вечерней (кварца и гранита) свидетельствуют об относительной молодости почв района исследования, а полуокатанная и угловато-окатанная форма кварцевых и гранитных зерен, а также зерен диорита, полевого шпата и других минералов – о влиянии на почвообразовательный процесс водных потоков в результате сезонного снеготаяния.

Содержание макроэлементов. Потери при прокаливании, которые характеризуют содержание органического вещества в почвах, составили от 0,01 до 2,9 %, при среднем значении 0,9 %. Максимальное значение получено для приповерхностного горизонта мощностью 0–2 см, отобранного в пределах распространения мохового сообщества. В целом же полученные данные свидетельствуют о низком содержании органического материала в почве, что типично для антарктических почв.

Минеральная часть почв, отобранных на разных участках в районе г. Вечерняя, практически не отличается по составу. Во всех пробах доминируют соединения кремния, содержание которого находится в диапазоне 60,2–70 % (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Содержание макроэлементов в пробах почв, отобранных в районе полевой базы «Гора Вечерняя», %

Номер пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Потери при прокаливании
1	60,17	0,93	14,49	10,1	0,1	3,11	4,47	1,96	3,25	0,29	0,13	1,15
13	64,86	0,99	13,77	8,12	–	4,87	1,89	1,8	3,56	0,18	<0,10	0,46
25	63,4	0,71	14,18	8,02	–	4,87	1,89	2,04	3,63	0,18	<0,10	0,52
27	64,82	0,72	14,14	7,29	–	4,5	1,35	2,3	3,63	0,24	<0,10	0,86
29	63,72	0,68	13,95	7,26	–	4,87	2,43	1,8	3,63	0,26	<0,10	1,54
31	63,09	1,01	13,89	8,92	–	4,5	2,16	1,9	3,3	0,21	<0,10	0,4
34	63,92	0,77	14,14	6,94	–	4,5	1,89	2,2	3,5	0,21	<0,10	1,19
50-2	69,98	0,33	15,37	3,14	–	3,07	1,93	1,72	3,89	0,18	<0,10	0,34

На втором месте по абсолютным значениям – соединения алюминия, на долю которых приходится 13,8–15,4 % минеральной части почвы. Содержание оксидов железа варьирует в пределах 3,1–10,1 %, максимальное содержание выявлено в пределах переувлажненного участка. Содержание оксидов кальция, натрия, магния и калия убывает в ряду их упоминания, варибельность значений незначительна.

Результаты макроэлементного состава почв района горы Вечерней хорошо согласуются с данными для оазиса Молодежный [8]. Вероятно, это обусловлено сходством геологических структур и распространением в данном районе гнейсов и плагiogнейсов чарнокитовой серии. Обращает на себя внимание низкое значение отношения SiO₂/Al₂O₃ для почв района горы Вечерняя – 4,3, также подтверждающий низкую интенсивность процессов выветривания (для примера: для почв Беларуси этот показатель составляет около 30).

Реакция среды, содержание обменных оснований и элементов питания. По величине рН_{КCl} почвы района исследований относятся к кислым и слабокислым. Содержание гумуса находится в диапазоне 0,1–0,5 %, составляя в среднем 0,2 %, сумма обменных оснований находится в диапазоне 0,67–1,07 мг-экв/100 г почвы (табл. 3). Среди обменных оснований в большинстве случаев доминируют ионы кальция. Насыщенность основаниями низкая: для большинства проб значения находятся в диапазоне 37,9–51,0 %. Более высокое значение (78 %) зафиксировано для участка с моховой растительностью.

Т а б л и ц а 3. Основные агрохимические показатели проб почв района горы Вечерняя

Номер пробы	рН _{КCl}	Гумус, %	Обменные основания, мг-экв/100 г		Подвижные элементы, мг/100 г		Азот общий, %	Емкость поглощения, мг-экв/100 г	Насыщенность основаниями, %
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	P ₂ O ₅	K ₂ O			
13	5,59	0,21	0,54	0,40	17,33	4,14	0,75	2,0	47,0
15	5,20	0,16	0,27	0,54	36,58	3,68	0,67	1,89	42,9
25	5,26	0,09	0,40	0,27	22,14	3,68	0,99	1,77	37,9
27	5,21	0,35	0,27	0,27	27,91	2,76	0,74	1,64	32,9
29	5,24	0,47	0,67	0,40	33,69	8,28	0,87	2,10	51,0
31	5,38	0,12	0,40	0,27	15,88	3,68	1,08	1,77	37,9
34	4,93	0,22	0,54	0,27	11,07	3,22	0,55	1,87	43,3
50-2	5,81	0,16	0,55	0,41	54,51	4,85	<0,01	1,23	78,0

Содержание фосфора составляет 17,33–54,5 мг/100 г почвы, подвижного калия – 2,76–8,28 мг/100 г почвы, азота общего – от менее 0,01 до 1,08 %.

Для сравнения отметим, что почвы оазиса Молодежный в поверхностном горизонте содержат гумуса менее 1 %, хотя встречаются значения до 3,62 % в горизонте 0–10 см [7]. По данным [8], почвы слабокислые, в небольшом количестве имеются обменные основания Ca и Mg, под-

вижный калий (4,5–5,85 мг/100 г); содержание подвижного фосфора находилось в диапазоне 62,7–100 мг/100 г почвы, что типично для антарктических почв ряда регионов.

Содержание водорастворимых соединений. Исследования показали, что почвы оазиса Вечерний содержат относительно небольшие количества водорастворимых солей: их сумма варьирует от 5,1 до 31,7 мг/100 г почвы. Величина электропроводности для 4 проб находится в диапазоне 21–40 мкСм/см. Это касается проб, отобранных на всю вскрытую мощность почвенного профиля (15–20 см) (табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Содержание водорастворимых соединений в пробах почв района горы Вечерняя, мг/100 г почвы

Год	№ пробы	pH водн.	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Электропровод., мкСм/см	Сумма солей
2013	25-2	6,72	6,1	1,86	1,4	0,75	0,53	0,8	0,485	0,9	0,65	не опр.	13,5
2013	27-2	6,51	3,05	1,86	0,6	0,35	0,11	0,48	0,29	1,1	0,8	не опр.	8,7
2013	29-2	6,6	11,59	5,59	1	2	1,25	0,48	0,29	8	1,45	не опр.	31,7
2013	31-2	6,41	6,1	1,55	0	2,1	0,815	0,96	0,58	0,85	0,65	не опр.	13,6
2015	2	6,46	6,10	1,51	0,50	0,00	0,00	2,61	0,12	0,90	0,20	21	11,9
2015	13	6,66	8,54	2,27	0,2	0,0	0,45	2,20	0,97	1,50	0,30	40	16,4
2015	15	6,27	4,88	0,76	0,1	0,0	0,06	0,60	0,24	2,25	0,15	23	9,0
2015	34	5,58	0,92	1,13	0,2	0,0	0,44	0,80	0,36	1,10	0,15	27	5,1

По соотношению анионов пробы характеризуются хлоридно-гидрокарбонатным или гидрокарбонатным составом, катионов – натриевым, кальциево-натриевым, кальциевым и магниевым-кальциевым.

Распределение водорастворимых соединений по глубине почвенного профиля (для прикопки в пределах мохового сообщества) иллюстрирует табл. 5. Наиболее высокое значение суммы солей (97,2 мг/100 г почвы), а также величины электропроводности (240 мкСм/см) характерно для приповерхностных отложений (0–2 см). С глубиной указанные показатели снижаются и различия нивелируются. Во всех пробах доминируют гидрокарбонат-ионы (на их долю приходится 51–78 %-экв.); среди катионов на долю ионов натрия приходится от 21 до 43 %-экв., кальция – 18–48 %-экв., ионов магния – 3–38 %-экв.

Т а б л и ц а 5. Содержание водорастворимых соединений в пробах почвенной прикопки горы Вечерняя, мг/100 г почвы

№ пробы	Глубина отбора проб, см	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Электропровод., мкСм/см	Сумма солей
50-1	0–2	62,85	9,82	0,3	0,8	2,88	3,80	3,28	6,90	6,55	240	97,2
50-2	2–10	6,10	0,76	0,4	0,0	0,13	1,20	0,85	0,90	0,45	20	10,7
50-3	10–20	9,46	2,98	0,3	0,3	0,20	3,407	0,122	2,55	2,10	28	21,4
50-4	20–30	10,37	3,40	2,7	0,9	0,00	1,603	0,729	3,40	2,30	50	25,4

В целом почвы района горы Вечерней относятся к незасоленным. Величина удельной электропроводности для отобранных проб в районе горы Вечерней ниже значений, полученных для почв оазиса Молодежный. По данным [6], этот показатель для горизонта 0–5 см составил 325 мкСм/см, а на глубинах от 5 до 80 см находился в интервале 43–72 мкСм/см. В отличие от оазиса Молодежный, где зафиксировано преобладание ионов натрия во всех горизонтах, в почвах горы Вечерней соотношение катионов не столь однозначно.

Вместе с тем, полученные данные по распределению водорастворимых соединений по почвенному профилю подтверждают общую тенденцию для антарктических почв в условиях недостатка влаги, способность формировать засоленные корки за счет испарения и подтягивания солей по капиллярам, как это было показано в [10; 11]. Кроме того, несмотря на незначительные уровни накопления солей, прослеживается влияние морских воздушных масс на формирование химического состава почв. Так, соотношение хлоридов к сульфатам для приповерхностных отложений составило 44, что подтверждает морской генезис хлоридов.

Тяжелые металлы. Содержание цинка в почвах варьирует от 66,8 до 172,9 мг/кг воздушно-сухой массы, хрома – от 44 до 54,0 мг/кг, свинца – от 21,5 до 22,8 мг/кг, никеля – от 19,80 до 30,7 мг/кг, меди – от 17,4 до 30,29 мг/кг, кадмия – от 1,7 до 2,09 мг/кг (табл. 6). Концентрации свинца и цинка близки их кларковым содержаниям в земной коре (по А. П. Виноградову, 1957), кадмия – существенно превышает, меди, никеля и хрома – примерно в два раза ниже кларка.

Т а б л и ц а 6. Содержание тяжелых металлов в пробах почв, мг/кг сух. в-ва

Номер пробы	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cd
1	30,2	172,9	30,7	54,0	22,8	2,09
13	17,4	82,8	20,9	46,7	21,5	1,93
25	19,8	75,0	22,1	48,0	22,7	1,71
27	19,4	69,8	21,0	44,0	22,2	1,75
29	19,1	66,8	21,2	47,3	22,4	1,96
31	17,7	83,0	21,8	48,0	22,4	2,00
34	18,5	73,0	19,8	45,3	22,3	1,79
Кларк в земной коре	47,0	83,0	58,0	83,0	16,0	0,13

Пространственные различия в содержании тяжелых металлов практически не выражены. Можно отметить лишь одну пробу (1), в которой зафиксированы максимальные значения всех элементов. Данная проба характеризует пониженный переувлажненный участок, расположенный в непосредственной близости к сооружениям полевой базы «Гора Вечерняя». Повышенные концентрации тяжелых металлов здесь, вероятно, связаны с антропогенными источниками, а также с перераспределением загрязняющих веществ с тальными водами и их аккумуляцией в понижениях и ложбинах.

Содержание тяжелых металлов в почвах – индикатор экологического состояния почв. Однако на данном этапе исследований в отношении тяжелых металлов сложно выделить техногенную составляющую. Полученные достаточно высокие концентрации практически без пространственной дифференциации позволяют заключить о природном характере их поступления (за счет коры выветривания).

Следует отметить, что замеренные концентрации тяжелых металлов в районе горы Вечерняя существенно ниже тех, которые выявлены, например, для загрязненных участков Холмов Тала, где в местах хранения отходов содержание меди, свинца и цинка достигало 1970, 4500 и 5920 мг/кг соответственно [12].

Нефтепродукты. Содержание нефтепродуктов в большинстве отобранных проб варьирует от 2,5 до 28,9 мг/кг. В одной пробе (т. 2) их концентрация составила 7413,8 мг/кг. Такие уровни нефтепродуктов, по-видимому, обусловлены утечками топлива в результате хозяйственной деятельности в прошлом: в непосредственной близости от ЦУБ в 1979–1989 гг. располагалась площадка открытого хранения тяжелой транспортной техники и временный склад ГСМ в бочках для гусеничных вездеходов.

В целом же загрязнение почв нефтепродуктами – типичная проблема практически всех антарктических станций, где имеется топливо [13]. По данным [14], их содержание в почвах на ряде научных российских станций превышает фон от 5–10 до 500 раз, достигая наиболее высоких уровней в местах хранения топлива, стоянок транспорта и других местах, связанных с обращением с топливом. Экстремально высокие уровни углеводородов (до 30000–33000 мг/кг) зафиксированы на станции Скотта и в лагере Марбл в район моря Росса, почвы загрязнены также на станциях Кейси, Палмера, Дэвиса, Ванда, Мак-Мердо [15].

Заключение. Полученные результаты согласуются с общими представлениями о характере почв Антарктиды. Почвы оазиса Вечерний, как и многих других оазисов, фрагментарны, характеризуются медленными процессами выветривания, низким содержанием органического вещества и низкой сорбционной способностью. Повышенные концентрации тяжелых металлов и нефтепродуктов являются, вероятно, результатом предыдущей хозяйственной деятельности. Полученные данные будут использованы при создании системы мониторинга как необходимого

условия строительства БАС, а также как основа для развития дальнейших исследований, касающихся оценки поступления, накопления и миграции химических элементов в почвах в условиях холодного климата.

Сообщение подготовлено в рамках выполнения задания «Оценка воздействия на окружающую среду деятельности, связанной с организацией и функционированием белорусской антарктической базы» Государственной программы «Мониторинг полярных районов Земли и обеспечение деятельности арктических и антарктических экспедиций на 2011–2015 годы».

Список использованной литературы

1. *Campbell, I. B.* Antarctica: Soils, Weathering Processes and Environment / I. B. Campbell, G. G. C. Claridge. – Amsterdam: Elsevier, 1987. – 368 p.
2. *Ugolini, F. C.* Antarctic soils and soil formation in a changing environment: A review / F. C. Ugolini, J. G. Bockheim // *Geoderma*. – 2008. – Vol. 144. – P. 1–8.
3. Soils of Enderby Land / A. V. Dolgikh [et al.] // *The Soils of Antarctica* / ed. J. G. Bockheim. Soil Science Department. University of Wisconsin. USA / World Soils Book series: Springer, 2015. – P. 45–64.
4. *Абакумов, Е. В.* Почвенное разнообразие наземных экосистем Антарктики (в районах расположения российских антарктических станций) / Е. В. Абакумов, А. В. Лупачев // *Український антарктичний журнал*. – 2011/2012. – № 10–11. – С. 222–228.
5. *Горячкин, С. В.* Почвенно-ландшафтные исследования в Антарктиде: результаты, проблемы и перспективы / С. В. Горячкин // *Мониторинг состояния природной среды Антарктики и обеспечение деятельности национальных экспедиций. Материалы I Международной научно-практической конференции. К. п. Нарочь, 26–29 мая 2014 г.* – Минск: Экоперспектива, 2014. – С. 57–61.
6. *MacNamara, E. E.* Pedology of Enderby Land, Antarctica / E. E. MacNamara // *Antarctic J.* – 1969. – September–October. – P. 208–210.
7. *Александров, М. В.* Ландшафтная структура и картирование оазисов Земли Эндерби / М. В. Александров. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 152 с.
8. *Симонов, И. М.* Оазисы Восточной Антарктиды / И. М. Симонов. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 180 с.
9. *Blakemore, L. C.* Chemistry and clay mineralogy of a soil sample from Antarctica / L. C. Blakemore, L. D. Swindale // *Nature*. – 1958. – Vol. 182, N 1. – P. 47–48.
10. *Antarctic Soils and Soil Forming Processes* / ed. by J. C. F. Tedrow. Antarctic Research Series, Volume 8. Washington: American Geophysical Union of the National Academy of Sciences-National Research Council. Publication No. 1418, 1966.
11. *Claridge, G. G. C.* The clay mineralogy and chemistry of some soils from the Ross Dependency, Antarctica / G. G. C. Claridge // *New Zealand J. of Geology and Geophysics*. – 1965. – Vol. 8, N 2. – P. 186–220. – DOI: 10.1080/00288306.1965.10428107.
12. Management and remediation of contaminated sites at Casey Station, Antarctica / I. Snape [et al.] // *Polar Record*. – 2001. – Vol. 37. – P. 199–214.
13. *Какарека, С. В.* Загрязнение природной среды в районах базирования Антарктических научных станций / С. В. Какарека, Т. И. Кухарчик // *Природопользование: сб. науч. тр. / НАН Беларуси, Ин-т природопользования*. – Минск, 2015. – Вып. 27. – С. 222–228.
14. *Lupachev, A.* Soils of Antarctic Oases Within the Territory of Russian Antarctic Stations: Preliminary Specification and Diversity / A. Lupachev // *Abstr. 11th International Symposium on Antarctic Earth Sciences*. – Edinburgh, 2011 – July 10–15th. – P. 380.
15. Hydrocarbon Spills on Antarctic Soils: Effects and Management / J. M. Aislabie [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2004. – Vol. 38, N 5. – P. 1265–1274.

Поступило в редакцию 21.12.2015

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.1:541(075.8):541.4:541.64:541.182-183:661.185

Н. А. МАКАРЕВИЧ

**ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ В КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ
ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ:
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ АССОЦИАТИВНО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ МНОЖИТЕЛЬ
В КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ
И ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(Представлено академиком В. С. Комаровым)

Военная академия Республики Беларусь, Минск, Беларусь
nikma@tut.by

Показано, что факторы активности, фугитивности, осмотический, изотонический, сжимаемости являются частным случаем ассоциативно-ионизационного фактора неидеальности $i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1)$, пригодного для описания ассоциированных растворов неэлектролитов и электролитов с помощью классических уравнений (α_{as} – степень ассоциации, α_i – степень диссоциации, v – число частиц, на которое распадается молекула электролита). Одновременно i_{as} является частным случаем обобщенного фактора неидеальности систем (GNF) $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$, связывающего идеальную и реальную модели системы ($\beta_{ord} \equiv \alpha_{as}$ – доля упорядоченных элементов системы; $\alpha_{nord} \equiv \alpha_i(v - 1)$ – доля неупорядоченных элементов системы).

Ключевые слова: фактор неидеальности систем, коэффициент активности, изотонический коэффициент, фактор сжимаемости, ассоциативно-ионизационный множитель, степень ассоциации.

N. A. MAKAREVICH

**NON-IDEALITY FACTOR IN THE CLASSICAL EQUATIONS FOR REAL GASES
AND CONDENSED SYSTEMS: UNIVERSAL ASSOCIATIVE-IONIZED MULTIPLIER
IN THE CLASSICAL EQUATIONS FOR SOLUTIONS OF NONELECTROLYTES AND ELECTROLYTES**Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
nikma@tut.by

It is shown that the factors of activity, fugacity, as well as the osmotic, isotonic compressibility are a special case of the associative-ionized non-ideality factor $i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1)$ suitable for describing associated solutions of nonelectrolytes and electrolytes with the use of the classical equations. Here i_{as} is the association degree, α_i is the dissociation degree, v is the number of the ionized particles, into which the electrolyte molecule breaks. At the same time, i_{as} is a special case of the generalized non-ideality factor of systems (GNF) $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$ that binds the ideal and real models of any systems. ($\beta_{ord} \equiv \alpha_{as}$ is the fraction of the ordered elements of the system, $\alpha_{nord} \equiv \alpha_i(v - 1)$ is the fraction of the disordered elements of the system).

Keywords: factor of non ideality of systems, activity coefficient, isotonic coefficient, compressibility factor, associative and ionization multiplier, degree of association.

В понятиях *идеальный объект* и *реальный объект* изначально содержится противоречие [1–4], для устранения которого на каждом этапе исследования реального объекта усложняется сама идеальная модель. Например, для реальных газов предложено около 200 уравнений состояния [3], полученных на основе модели идеального газа – уравнения Менделеева–Клапейрона, более совершенные из которых очень широко используются в компьютерном моделировании не только для газообразных, но и для конденсированных сред.

В реальных системах и протекающих в них процессах, отклонение от идеальности может быть очень существенным. Поэтому при моделировании реальных объектов и процессов дела-

ются многочисленные попытки ввести в соответствующие классические уравнения, пригодные для идеальных систем и процессов, различные теоретически обоснованные поправки с теми или иными ограничениями [3–5].

Исторически один из путей решения проблемы соотношения *идеального* и *реального* объектов состоял в учете отклонений реальных систем от идеальности посредством так называемых факторов (коэффициентов), вводимых в классические модели (уравнения) физики, физической и коллоидной химии, но, по своей сути, пригодных для изучения исключительно идеальных систем. Например, в физической химии для учета межчастичного взаимодействия в газовых и жидких средах термодинамические расчеты для неидеальных систем, как правило, проводят по эмпирическим данным с использованием метода летучести, применительно к газовым системам, и метода активностей, применительно к растворам [1–5]. Введение понятия «активности» a («летучести» f), как функции концентрации – c (давления – p), отличающейся от последней множителем, названным американским физико-химиком Г. Льюисом [6] коэффициентом активности – γ (фугитивности – γ^*)

$$\begin{aligned} f &= \gamma^* p, \\ a &= \gamma c, \end{aligned} \quad (1)$$

позволило применять уравнения и законы идеальных систем (Ф. Рауля, У. Генри и Я. Вант-Гоффа) к неидеальным системам.

Для реальных газов и конденсированных систем в изобарно-изотермическом, либо изохорно-изотермическом процессах неидеальное поведение i -го компонента описывается при помощи коэффициентов активности γ_i , входящих в выражения химического потенциала μ_i , изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) G_i , изохорно-изотермического (свободной энергии Гельмгольца) F_i . Разность химических потенциалов $\mu_{i, \text{real}} - \mu_i^0$ соответствует работе A_{i0} , необходимой для перевода реальной системы в стандартное состояние, и эквивалентной изменению свободной энергии Гиббса или Гельмгольца (в зависимости от того, какая из переменных p или V являются независимыми).

Как альтернатива коэффициенту активности Бьеррумом и Е. Гуггенгеймом [7; 8] предложен осмотический коэффициент ϕ_i ,

$$\mu_i(p, T, N_i) = \mu_i^0(p, T) + \phi_i RT \ln N_i, \quad (2)$$

в записи через изобарно-изотермический потенциал

$$\Delta G_{0i} = -\phi_i RT \ln N_i, \quad (3)$$

где $\Delta G_{0i} = \mu_i^0(p, T) - \mu_i(p, T, N_i)$ – изменение изобарного потенциала перехода i -го компонента из стандартного (начального) состояния в реальный раствор, а $RT \ln N_i = -\Delta G_i$ – изменению изобарного потенциала при переходе i -го компонента из стандартного состояния в идеальный раствор [2; 6].

Осмотический коэффициент определяют через соотношения

$$\phi_i = \ln a_i / \ln N_i \quad (4)$$

или

$$\phi_i = 1 + \ln \gamma_i / \ln N_i. \quad (5)$$

Соотношения (4), (5) устанавливают функциональную связь между осмотическим коэффициентом, активностью и коэффициентом активности. Из (1)–(5) нетрудно видеть, что ϕ значительно более чувствителен к изменению концентрации частиц N_i в системе, чем γ , поскольку ϕ не стоит под знаком логарифма.

Оба множителя – коэффициент активности γ и осмотический коэффициент ϕ служат для описания неидеальности растворов неэлектролитов и трактуются в литературе как мера отклонения системы от идеальности [6; 7], однако несут различную смысловую нагрузку. Осмотический коэффициент может быть определен как отношение изобарных потенциалов реального и идеального процессов $\phi_i = \Delta G_{0, \text{real}} / \Delta G_{0, \text{id}}$, либо в трактовке авторов [9] как отношение осмоти-

ческого давления реального раствора π_{real} к осмотическому давлению идеального раствора π_{id} при данной мольной доле компонента (отсюда и название коэффициента)

$$\phi_i = \pi_{\text{real}} / \pi_{\text{id}}$$

или

$$\pi_{\text{real}} = \phi_i \pi_{\text{id}}$$

Кроме того, поведение реальных газов описывают с помощью коэффициента сжимаемости Z , введенного как множитель в уравнение состояния идеального газа

$$pV = ZnRT \quad (6)$$

или

$$Z = pV_m / RT. \quad (7)$$

Кажущуюся сжимаемость объясняют изменением количества молекул в объеме, вызванным образованием агрегатов: $Z = n^* / n$, где n – число молекул в идеальном газе (отсутствие взаимодействий – исходное состояние вещества), n^* – число молекул в реальном газе (межмолекулярное взаимодействие с образованием димеров, тримеров и т. д. – реальное состояние вещества): $Z = (n^* - \text{число молекул в равновесном состоянии}) / (n - \text{число молекул исходного вещества})$.

Или из (6), (7) еще как отношение объемов реального и идеального газов при одинаковых условиях, т. е. при одних и тех же давлении и температуре

$$Z = V_m^{\text{real}} / V_m^{\text{id}} = n^* / n.$$

И наконец, для растворов электролитов неидеальность в системе, вызванная диссоциацией молекул электролита, учитывается с помощью множителя, называемого изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа i [4; 5]:

$$i = 1 + \alpha_i(v - 1), \quad (8)$$

где α_i – степень диссоциации; v – число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита. Тогда уравнение Вант-Гоффа для электролитов с учетом только их диссоциации:

$$\pi = iRTc,$$

где c – молярная концентрация.

К сожалению, попытка применить множители ϕ и i для описания поведения реальных растворов электролитов в виде их произведения [5, с. 416]

$$\pi^{\text{real}} = i\phi RTc$$

привела к неопределенности, для устранения которой и был предложен автором настоящего сообщения универсальный термодинамический коэффициент – *ассоциативно-ионизационный множитель* (АИМ) i_{as} [9–11]:

$$i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1),$$

где α_{as} – усредненная степень ассоциации; α_i – степень диссоциации; v – число частиц, на которое распадается исходная молекула, например, электролита.

С помощью АИМ стало возможным описание поведения неидеальных систем, в частности, растворов неэлектролитов и электролитов. Ниже показано, что i_{as} может быть выражен через широко применяемые в термодинамических расчетах – коэффициенты активности γ и фугитивности γ^* Льюиса, осмотический коэффициент Бьеррума–Гуггенгейма ϕ , изотонический коэффициент Вант-Гоффа i и фактор сжимаемости Z , которые являются частным случаем АИМ. В отличие от формул для γ , ϕ , i и Z в формулу для АИМ **входит характеристика, от которой напрямую зависит отклонение системы от идеальности – степень ассоциации (кластеризации) α_{as}** [9–11]. В реакции $nM \leftrightarrow M_n$ α_{as} выступает как усредненная степень превращения моно-мерных компонентов вещества в ди-, три-, тетра-меры и т. д.

К ассоциированным системам не применимы классические законы для идеальных газов и жидкостей [5]. Применительно к ассоциированному раствору возможно рассмотрение двух случаев: первый – когда агрегаты частиц выделяются как отдельный компонент раствора [12]; второй – не выделяются [11].

В первом – раздельно вводятся концентрации мономерных частиц и агрегатов (димеров, тримеров и т. д.). Тогда отклонение системы от идеальности, изучаемое с помощью метода, чувствительного к свойствам (например, к размеру) агрегата, определяется взаимодействием растворенных частиц друг с другом под действием потенциальных сил, т. е. через дальнедействующие силы [12].

Во втором – отклонение системы от идеальности определяется только числом растворенных частиц (мономеров, димеров, тримеров и т. д.). Все частицы (включая мономеры) независимо от их природы и размера будут называться ассоциатами [10; 11].

Мерой отклонения системы от идеальности могут выступать две характеристики: коэффициент активности γ_{as} , отнесенный безразлично ко всем частицам, и степень ассоциации α_{as} .

Рассмотрим ассоциированный раствор неэлектролита (*первый случай*), хорошо известный в коллоидной химии [12]. Для этого случая допускается, что числа агрегации n_ω постоянны, а сами агрегаты N_n состоят из мономерных частиц одного сорта N_1 , общее количество которых в процессе ассоциации не меняется, тогда по закону сохранения масс

$$N_1 = N_1^0 + n_\omega N_n \quad (9)$$

или через концентрации

$$m_1 = m_1^0 + n_\omega m_n, \quad (10)$$

где N_1^0 или m_1^0 – число или концентрация свободных мономеров, не вошедших в агрегаты.

Из (10) вытекает определение «числа агрегации»

$$n_\omega = (m_1 - m_1^0) / m_n \quad (11)$$

и степени агрегации $\alpha_{as,\omega}$ [12]

$$\alpha_{as,\omega} = n_\omega m_n / m_1. \quad (12)$$

В дополнение к предлагаемым определениям [12] добавим, что степень агрегации можно представить и в таком виде:

$$\alpha_{as,\omega} = 1 - m_1^0 / m_1. \quad (13)$$

Из (9)–(11) и далее следует, что характеристики, которыми приписан индекс « ω », являются среднемазовыми величинами, т. е. их экспериментальное определение возможно только методами, чувствительными к размеру частиц, например, с помощью светорассеяния.

В теории ассоциированных растворов *второй случай*, когда все частицы растворенного вещества, включая единичные частицы и агрегаты частиц, являются ассоциатами (коллигативные свойства) не рассматривается. Для второго случая автором [9–11], сохраняя все принятые приближения и допущения [12], даны не тривиальные определения степени ассоциации α_{as} и числа ассоциации n , а именно о том, что числа ассоциации n постоянны, а сами агрегаты N_n состоят из мономерных частиц одного сорта, общее количество которых в процессе ассоциации не меняется по закону сохранения масс:

$$m_1 = (m_1^0 + m_n)n = m_{as}n,$$

где m_1^0 – концентрация свободных мономеров, не вошедших в агрегаты m_n ; m_{as} – общая концентрация ассоциатов, включающая кроме концентрации агрегатов m_n концентрацию всех свободных единичных частиц m_1^0 . При использовании методов осмометрии, крио- и эбулиоскопии, изотермической дистилляции, изопиестического метода и др., чувствительных только к числу частиц в растворе, *все частицы* в растворе следует рассматривать в виде ассоциатов. «Число ассоциации» для этого случая определим как

$$n = m_1 / m_{as} = m_1 / (m_1^0 + m_n). \quad (14)$$

Степень ассоциации α_{as} определим так, чтобы $\alpha_{as} = 0$ при $m_1 = m_{as}$, а $\alpha_{as} = 1$ при $m_1 \gg m_{as}$. Таким образом, степень ассоциации системы (газа, раствора), в которой все частицы независимо от их природы являются ассоциатами (коллигативные свойства), выражается отношением разности между числом (концентраций) исходных единичных частиц (идеальное состояние) N_1 и числом (концентраций) ассоциатов N_{as} к общему числу единичных (мономерных) частиц N_1

$$\alpha_{as} = (N_1 - N_{as}) / N_1 = 1 - N_{as} / N_1, \quad (15)$$

или через концентрации

$$\alpha_{as} = (m_1 - m_{as}) / m_1 = 1 - m_{as} / m_1. \quad (16)$$

Во втором случае индекс « ω » опущен и в дальнейшем все характеристики ассоциированного раствора, согласно этому подходу, будем называть «численными». Сравнивая, например, (9), (10) и (15), (16), видим, что определения степеней ассоциации принципиально отличаются:

по (9), (10), (12), (13) для *среднемассовых величин* $\alpha_{as,\omega}$ – степень ассоциации раствора равна доле агрегатов, образованных мономерными частицами, или же отношению разности между исходным числом мономерных частиц электролита N и числом свободных мономеров N_1^0 (не вошедших в агрегаты) к общему числу исходных молекул электролита N ;

по (15), (16) для *среднечисленных величин* α_{as} – степень ассоциации раствора, в котором все частицы, независимо от их природы, являются ассоциатами, равна отношению разности между исходным числом мономерных частиц электролита N и числом ассоциатов N_{as} к общему числу исходных молекул электролита N .

Из (15), (16) следуют простые, но информативные соотношения:

$$m_{as} = m_1(1 - \alpha_{as}); \quad n = 1 / (1 - \alpha_{as}); \quad \alpha_{as} = (n - 1) / n.$$

При необходимости все численные характеристики ассоциированных растворов можно выразить через соответствующие массовые и наоборот:

$$\alpha_{as} = \alpha_{\omega}(n_{\omega} - 1) / n_{\omega}; \quad (17)$$

$$\alpha_{\omega} = \alpha_{as}n_{\omega} / (n_{\omega} - 1);$$

$$n_{\omega} = \alpha_{\omega} / (\alpha_{\omega} - \alpha_{as}).$$

А теперь рассмотрим раствор электролита, в котором может одновременно протекать и ассоциация, и диссоциация (ионизация) частиц. Например, водный раствор сурфактанта $C_{12}H_{25}SO_4Na$ – лаурил сульфат натрия. В частности, для таких систем и предложен АИМ [10; 11] – универсальный коэффициент (множитель) i_{as} , отслеживающий в них результат (общее число, концентрацию частиц) конкурентных процессов: ассоциацию и диссоциацию.

О п р е д е л е н и е: в общем случае под множителем i_{as} понимается величина, показывающая, во сколько раз изменится общее число (концентрация) частиц N_{Σ} в реальной системе в результате их ассоциации и диссоциации (ионизации) по сравнению с исходным числом (концентрацией) единичных частиц N_1 в идеальной системе, не вступивших в эти превращения. Иначе, это отношение числа частиц (молекул, ионов) в равновесном состоянии к числу частиц исходного вещества, не вступивших в превращения

$$i_{as} = N_{\Sigma} / N_1. \quad (18)$$

Для **ассоциированной системы** (газа, раствора) **неэлектролита**, исходя из коллигативных свойств растворов $N_{\Sigma} = N_{as}$, согласно (18) и (15), следуют формулы для ассоциативного множителя (АМ):

$$i_a = N_{as} / N_1$$

или

$$i_a = 1 - \alpha_{as}. \quad (19)$$

Используя выражение (12), АМ так же легко определяется и через степень агрегации α_ω

$$i_a = 1 - \alpha_\omega(n_\omega - 1) / n_\omega. \quad (20)$$

Для **ассоциированного раствора электролита** необходимо записать, подобно изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа i (8), свое выражение коэффициента i_{as} , учитывающего общее число частиц в растворе: свободных недиссоциированных частиц и свободных ионов, а также ассоциированных частиц и ионов. Один из вариантов вывода формул для i_{as} , включающих α_{as} или α_ω , может быть проведен согласно закону сохранения массы частиц в ассоциированном растворе электролита для брутто молярной концентрации электролита [9; 10], либо путем рассмотрения реального раствора слабого электролита с общих позиций теории электролитической диссоциации и теории ассоциации [4; 5].

Итак, по определению изотонического коэффициента Вант-Гоффа [4] – суммарное число частиц после диссоциации

$$N_{\Sigma,I} = iN,$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

В результате ассоциации суммарное число частиц уменьшится и станет равным $N_{\Sigma,as}$

$$N_{\Sigma,as} = N_{\Sigma,I} - N\alpha_{as} = iN - N\alpha_{as} = N(i - \alpha_{as}). \quad (21)$$

Следуя определению для ассоциативно-ионизационного множителя i_{as} (14): $i_{as} = N_{\Sigma,as} / N$ с учетом (8) и (21), получим

$$i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1). \quad (22)$$

Далее подстановкой (17) в (22) приходим к выражению

$$i_{as} = 1 - \alpha_\omega(n_\omega - 1) / n_\omega + \alpha_i(v - 1). \quad (23)$$

Здесь, как и в (8) α_i – степень диссоциации; v – число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита.

Из (17), (19) и (20), а также (22), (23) вытекает важное следствие, что расчетные значения i_{as} , получаемые методами, чувствительными к числу частиц через α_{as} , и значения i_a , получаемые методами, чувствительными к размеру (природе) частиц через α_ω и n_ω , совпадают.

АИМ является универсальным термодинамическим множителем. С его помощью можно отслеживать изменение концентрации частиц в растворе в результате действия конкурентных по своей природе процессов – ионизации (распада молекул на ионы) и ассоциации (увеличения размеров молекул и ионов в результате физического или химического взаимодействия между собой и другими частицами). Однако из (22) и (23) наглядно видно, что в реальных системах в результате действия конкурентных процессов – ассоциации и диссоциации значение АИМ может оказаться равным единице. Подтверждением тому может быть множество примеров, в частности, поведение концентрированных коллоидных растворов электролитов становится идеальным при добавлении к ним простых электролитов (типа NaCl) за счет сжатия двойного электрического слоя, образованного мицеллами [12].

Ассоциативно-ионизационный множитель можно найти, сравнивая экспериментально найденные величины осмотического давления $P_{осм.экс}$, давления насыщенного пара $\Delta P_{экс}$, температур кристаллизации $\Delta T_{зам.экс}$ и кипения $\Delta T_{кип.экс}$ с теоретическими, вытекающими из законов Вант-Гоффа и Рауля [4; 5] и др.

$$i_{as} = \frac{P_{осм.экс}}{P_{осм}} = \frac{\Delta P_{экс}}{\Delta P} = \frac{\Delta T_{зам.экс}}{\Delta T_{зам}} = \frac{\Delta T_{кип.экс}}{\Delta T_{кип}} = \dots,$$

где $P_{осм}$, ΔP , $\Delta T_{зам}$, $\Delta T_{кип}$ – теоретические величины.

Тогда для растворов электролитов основные законы выражаются следующим образом.

Законы Рауля [4; 5]:
топометрический

$$\Delta P = i_{as} P_1^0 N_2; \quad (24)$$

криоскопический

$$\Delta T_{\text{зам}} = i_{as} K m;$$

эбулиоскопический

$$\Delta T_{\text{кип}} = i_{as} E m.$$

Закон Вант-Гоффа [4;5]: осмотический

$$P_{\text{осм}} = i_{as} c R T.$$

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа является частным случаем универсального ассоциативно-ионизационного множителя. Частным случаем будет осмотический коэффициент ϕ , связанный с коэффициентом активности γ приближенным выражением [7]

$$\phi = 1 + \ln \gamma_{\pm} / \ln(1 - N),$$

где N – мольная доля электролита.

Из рассмотренного сравнительного анализа коэффициентов (множителей) – γ , ϕ , i , Z и i_{as} , в виде, в котором их трактуют в литературе и трактовке автора можно сделать следующее резюме: **коэффициенты активности (фугитивности)** отражают природу межчастичных взаимодействий (обусловленных действием потенциальных сил);

осмотический коэффициент отслеживает число частиц в системе, связанное с межчастичными взаимодействиями, но не связанное с ионизацией частиц;

изотонический коэффициент – число частиц, связанное только с ионизацией;

фактор сжимаемости связан с изменением мольных объемов и числом частиц;

универсальный **ассоциативно-ионизационный множитель** отслеживает общее число частиц в системе, связанное с межчастичными взаимодействиями – притяжением \leftrightarrow отталкиванием, вызывающими ассоциацию \leftrightarrow ионизацию (диссоциацию) частиц, т. е. с конкурентными процессами.

Как видим, АИМ включает в себя все принципиальные особенности, присущие сравниваемым коэффициентам γ , ϕ , i , Z .

Пример гипотетического раствора сурфактанта (модельное анионо-активное ПАВ – лаурил сульфат натрия): пусть в единице объема этого раствора находится условно 100 единичных молекул нашего растворенного поверхностно-активного электролита, условная мольная доля которого составляет 0,35.

В результате агрегации и диссоциации этих молекул образовался ассоциированный раствор, в котором стало, например, мономеров – 33, димеров – 15, тримеров – 5, тетрамеров – 3, пентамеров – 2, т. е. $N_1 = 100$, $N_1^0 = 33$, $N_n = 25$, $N_{as} = 58$, из них часть распалась на ионы, например, в мономерах – 10, димерах – 12, тримерах – 8, тетрамерах – 5, пентамерах – 5 (в сумме 40). В соответствии с определениями для степеней агрегации α_{ω} и ассоциации α_{as} и для чисел агрегации n_{ω} и ассоциации n получим: $\alpha_{\omega} = 0,67$; $n_{\omega} = 2,68$; $\alpha_{as} = 0,42$; $n \cong 1,72$ – среднее значение; $\alpha_i = 0,40$; АИМ $i_{as} = 1 + \alpha_i - \alpha_{as} = 1 + \alpha_i - \alpha_{\omega}(n_{\omega} - 1) / n_{\omega} = 0,98$; $i = 1 + \alpha_i = 1,40$, осмотический коэффициент $\phi = 1 - \alpha_{as} = 0,58$, коэффициент активности $\gamma_{\pm} = e_a^{\alpha_{\text{слн}}(1-N_2)} = 0,834$. Для сравнения, коэффициент активности по формуле (24) равен 0,761, т. е. для условно принятой мольной доли электролита $N_2 = 0,35$ погрешность определения γ_{\pm} по (24) составит 8,74 %. Если принять $N_2 = 0,2$, то погрешность определения γ_{\pm} по (24) уже составит 0,98 %, а для $N_2 = 0,1$ – всего 0,21 %. Для рассматриваемого гипотетического ассоциированного раствора средняя степень полидисперсности растворенных частиц $\varepsilon = n_{\omega} / n = 1,56$.

Ассоциативные и ассоциативно-ионизационные множители (19), (20), (22), (23) – важные термодинамические характеристики реальных систем неэлектролитов и электролитов и как мера

отклонения реальных систем от идеальности четко расставляют методы исследования в иерархии при изучении этих систем. Однако принципиальная особенность АИМ (i_{as}), отличающая его от широко применяемых в физике, физической и коллоидной химии коэффициентов (факторов) – γ, ϕ, i, z , состоит в том, что формулы для i_{as} включают в себя действие противоположно протекающих процессов (ассоциацию и диссоциацию). Учитывая универсальность действия i_{as} , этот фактор может быть заменен на «обобщенный фактор неидеальности» реальных систем – GNF (The generalized factor of non-ideality of systems) или сокращенно – g . При этом i_{as} является частным случаем обобщенного GNF $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$, связывающего идеальную и реальную модели системы ($\beta_{ord} \equiv \alpha_{as}$ – доля упорядоченных элементов системы; $\alpha_{nord} \equiv \alpha_i(v - 1)$ – доля неупорядоченных элементов системы).

Процедура замены, физический смысл и алгоритм введения g в классические уравнения с расчетами g и его характеристик для реальных газовых и конденсированных систем будут рассмотрены в следующем сообщении.

Список использованной литературы

1. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
2. Матвеев, А. Н. Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. – М.: Высш. шк., 1987.
3. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – Ч. 1. – 304 с.
4. Эткинс, П. Физическая химия / П. Эткинс. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 293 с.
5. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск: Наука, 1966. – 502 с.
6. Lewis, G. N. Outlines of a system of thermodynamic chemistry / G. N. Lewis // Proc. Am. Acad. Arts Sci. – 1907. – Vol. 43. – P. 259–293.
7. Bjerrum, N. A new form for the electrolytic dissociation theory / N. Bjerrum // Proc. 7th Intern. Congr. of Appl. Chem. – 1909. – Sect. X. – P. 55–60.
8. Guggenheim, E. A. Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys / E. A. Guggenheim. – Oxford: Clarendon press, 1952. – 270 p.
9. Макаревич, Н. А. Среднемассовые и среднечисленные характеристики ассоциированных растворов ПАВ / Н. А. Макаревич // Докл. АН Беларуси. – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 73–78.
10. Макаревич, Н. А. Два возможных подхода к исследованию адсорбции из ассоциированных растворов неэлектролитов и электролитов / Н. А. Макаревич // Материалы трудов IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. – М., 2000. – С. 60–67.
11. Макаревич, Н. А. Применение классических законов Рауля, Вант Гоффа и уравнения состояния для описания ассоциированных растворов неэлектролитов и электролитов / Н. А. Макаревич // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 2. – С. 43–49; *Он же*. Термодинамические коэффициенты в реальных системах неэлектролитов // Там же. – 2006. – № 2. – С. 34–43; *Он же*. Термодинамические коэффициенты в реальных системах электролитов // Там же. – 2006. – № 3. – С. 42–48.
12. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. – СПб.: Химия, 1992.

Поступило в редакцию 15.09.2014

УДК 678.764.4.027.38

Член-корреспондент С. С. ПЕСЕЦКИЙ, С. П. БОГДАНОВИЧ, В. Н. АДЕРИХА, В. Н. КОВАЛЬ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭКСТРУЗИЯ В ТЕХНОЛОГИИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ/ГЛИНА

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Беларусь
otdel5mpri@tut.by

Исследованы особенности структуры и механических свойств нанокomпозитов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) и слоистых глинистых силикатов (СГС). В качестве СГС использованы исходный, не обработанный ПАВ, Na⁺-монтмориллонит и органоглина Cloisite 30B. Компаундирование материалов осуществляли по экструзионной технологии с использованием двухшнекового экструдера (диаметр шнеков 35 мм, $L/D = 40$) при температуре в основных зонах смешения, превышающей температуру плавления ПЭТ (экструзия в расплаве) и ниже этой температуры на ≈ 50 °C и ≈ 100 °C (низкотемпературная экструзия). Показано, что переход от режима, характерного для экструзии в расплаве, к низкотемпературной экструзии способствует повышению показателей деформационно-прочностных свойств нанокomпозитов ПЭТ/глина. По данным рентгеноструктурного анализа степень интеркалирования наноглин в матрице ПЭТ, особенно не обработанного ПАВ монтмориллонита, повышается при переходе к режимам низкотемпературной экструзии. Установлено нуклеирующее влияние наноглин на кристаллизацию ПЭТ, усиливающееся при повышении степени переохлаждения полиэфира в материальном цилиндре экструдера.

Ключевые слова: нанокomпозит, слоистый глинистый силикат, монтмориллонит, полиэтилентерефталат, экструзия.

S. S. PESETSKII, S. P. BOGDANOVICH, V. N. ADERIKHA, V. N. KOVAL

LOW-TEMPERATURE EXTRUSION IN TECHNOLOGY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE/ CLAY NANCOMPOSITES

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
otdel5mpri@tut.by

Characteristic features of the structure and mechanical properties of nanocomposites based on polyethylene terephthalate (PET) and layered clay silicates (LCS) were studied. Na⁺-montmorillonite (not treated) and organoclay Cloisite 30B were used as LCS. The materials were compounded by means of the extrusion technology using a twin-screw extruder (the diameter of screws was equal to 35 mm, $L/D = 40$). The temperature of the main compounding zones was above the PET melting temperature for melt extrusion, and ≈ 50 °C and ≈ 100 °C below that temperature for low-temperature extrusion. It was found that the change from the regime of melt extrusion to that of low-temperature extrusion promoted the increase in the deformation-strength properties of the PET/clay nanocomposites. The X-ray diffraction analysis showed that the degree of nanoclay intercalation in the PET matrix increased with changing to the low-temperature extrusion regimes. The nanoclays appeared to cause a nucleating effect on the PET crystallization; this effect became stronger with higher degrees of polymer overcooling in the material cylinder of the extruder.

Keywords: nanocomposite, layered clay silicate, montmorillonite, polyethylene terephthalate, extrusion.

Введение. Нанокomпозиты полимер/глина – относительно новый и важный класс наноматериалов, который начал активно разрабатываться и исследоваться в 1990-е годы, после того, как ученые фирмы Toyota (Япония) описали первый гибридный наноматериал на основе полиамида 6 и органоглины [1]. За последние 15–20 лет в различных лабораториях получены и исследованы нанокomпозиты полимер/глина на основе десятков полимеров и слоистых глинистых силикатов (СГС), многие из которых обладают уникальными свойствами. Результаты этих исследований обобщены в многочисленных обзорах и книжных изданиях [2–9]. Они охватывают практически все типы полимеров – термореактивные, термопластичные, различные эластомеры, каучуки, включая шинные резины [8]. Значительный интерес к ним вызван стремлением получить нанокomпозиты, обладающие низкой стоимостью и по комплексу свойств превосходящие традиционные полимерные материалы.

Нанокomпозиты полимер/глина могут быть получены преимущественно тремя способами: введением СГС в раствор полимера, синтезом макромолекул в присутствии добавок наноглин и смешением в полимерном расплаве. Последний метод имеет ряд преимуществ: экологически безопасен ввиду отсутствия органических растворителей, может применяться для полимеров не пригодных для синтеза *in situ* в присутствии СГС и реализуется при использовании промышленного оборудования, используемого для компаундирования и переработки термопластов, что экономически выгодно [9; 10].

Следует отметить, что при практической реализации метода экструзионного компаундирования в расплаве полимер/глинистых нанокomпозитов, особенно на основе термопластов, перерабатываемых при высоких температурах, могут возникнуть затруднения, обусловленные чрезмерной деструкцией макромолекул, активируемой СГС, и снижением вследствие этого показателей свойств.

К числу подобных полимеров относится полиэтилентерефталат (ПЭТ), являющийся одним из важнейших представителей многотоннажных термопластичных полимеров с весьма широким спектром применения (волокна, пленки, разнообразные упаковочные материалы, конструкционные композиты). Специфической особенностью ПЭТ при переработке из расплава является его высокая чувствительность к термическому разложению в присутствии воды, различных низкомолекулярных примесей, что приводит к снижению молекулярной массы и ухудшению свойств, а также участию концевых групп макромолекул в различных реакциях, протекающих в расплаве данного полиэфира [11]. В связи с этим получение технически ценных нанокomпозитов ПЭТ/глина при компаундировании в расплаве затруднено. В отдельных работах [12; 13] предпринимались попытки решения проблемы технологии нанокomпозитов ПЭТ/глина за счет применения специальных ПАВ и дополнительной обработки поверхности частиц СГС для управления их взаимодействием с полимером. Данный подход ограничивает возможности применения промышленно выпускаемых наноглин для модифицирования ПЭТ, что негативно сказывается на конкурентоспособности нанокomпозитов. Поэтому весьма актуальна разработка специальных технологий компаундирования нанокomпозитов ПЭТ/глина, обеспечивающих достижение высоких технических характеристик при использовании промышленно выпускаемых полиэфира и наноглин.

Цель работы – анализ влияния температурного режима работы материального цилиндра двухшнекового компаундирующего экструдера на особенности структуры и механические свойства нанокomпозитов ПЭТ/глина.

Материалы и методы исследования. В экспериментах использовали ПЭТ марки 8200, ТУ 6-06-С199–86 производства ОАО «Могилевхимволокно» (характеристическая вязкость раствора в дихлоруксусной кислоте 0,707 дл/г, концентрация концевых карбоксильных групп 50,4 ммоль/кг, температура плавления 250 °С, температура кристаллизации из расплава 190 °С, температура стеклования 78 °С).

Применяли два типа наноглин: исходный, не обработанный поверхностно-активными веществами (ПАВ) силикат (марка монамет 1Н1, далее М1Н1, производства ЗАО «Метаклэй», Россия), представляющий собой очищенный Na^+ -монтмориллонит (размер агрегатов наночастиц не более 70 мкм, влажность 6 масс. %, межплоскостное расстояние $d_{001} = 1,25$ нм) и органомодифицированную глину марки Cloisite 30В (производство «Southern Clay Product Inc.», США). Глина Cloisite 30В в состоянии поставки обработана аммонийным ПАВ, в котором алкильная часть содержит метильный, два гидроксиэтильных и один жирноалифатический радикал (≈ 65 % C_{18} , ≈ 30 % C_{16} и ≈ 5 % C_{14}); молекулярная масса ПАВ совместно с анионом составляет ≈ 394 , средний диаметр агрегатов наночастиц ≈ 13 мкм, содержание воды 3,05 % (здесь и далее значение концентрации приводится в масс. %), $d_{001} = 1,85$ нм, концентрация ПАВ 33 %.

Для интенсификации межфазной адгезии макромолекул ПЭТ с поверхностью наночастиц СГС гранулы полиэфира перед смешением с глиной подвергали обработке жидкофазным диизоцианатным удлинителем цепи (УЦ) марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265–2014). СГС, как и ПЭТ, предварительно высушивали в вакууме до остаточной влажности не более 0,05 %. Концентрация УЦ составляла 0,9 %. В состав всех композитов вводили 0,3 % смесевое стабилизатора В-561 (производство «BASF», ФРГ; смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox 1010

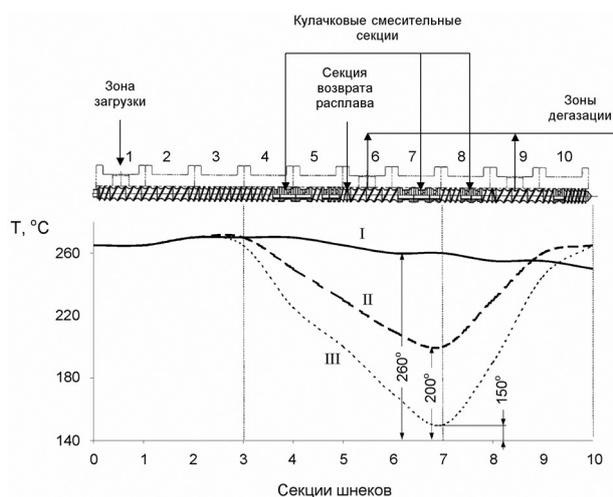


Рис. 1. Значения температур отдельных секций материального цилиндра по длине шнеков; обозначения режимов I–III принято в соответствии с табл. 1

ние осуществляли при температуре в основных зонах смешения (рис. 1, секции 4–8), равной 255–270 °С, т. е. выше температуры плавления ПЭТ. Подобный режим обозначен как экструзия в расплаве (ЭР). При использовании режимов нагрева II и III осуществляется переход к компаундированию по технологии низкотемпературной экструзии – соответственно НЭ-I и НЭ-II (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Обозначение температурных режимов работы экструдера и значения температуры в секциях материального цилиндра

Обозначение режима работы экструдера	Значение температуры, °С, отдельных секций									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I (ЭР)	260	270	270	270	265	260	260	255	255	250
II (НЭ-I)	265	270	270	250	230	210	200	230	260	265
III (НЭ-II)	265	270	265	225	200	170	150	190	245	265

В соответствии с режимом НЭ-I минимальная температура в 7-й смесительной секции экструдера составляет 200 °С, что близко к температуре кристаллизации ($T_{кр}$) ПЭТ, модифицированного УЦ, и более чем на 50 °С ниже температуры его плавления. Согласно режиму НЭ-II температура в смесительных секциях 4–8 изменяется в пределах от 150 до 225 °С (табл. 1). Минимальное значение температуры (в секции 7), составляющее 150 °С, существенно ниже температуры кристаллизации ПЭТ из расплава ($T_{кр ПЭТ} \approx 187$ °С).

Исследуемые составы с указанием режимов, принятых при их компаундировании, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Составы и режимы компаундирования материалов

Обозначение состава	Базовые компоненты*, масс. %	Режим работы экструдера согласно табл. 1
1	ПЭТ	ЭР
2.1	ПЭТ/МІН1 – 1 %	ЭР
2.2	ПЭТ/МІН1 – 1 %	НЭ-I
2.3	ПЭТ/МІН1 – 1 %	НЭ-II
3.1	ПЭТ/МІН1 – 3 %	ЭР
3.2	ПЭТ/МІН1 – 3 %	НЭ-I
3.3	ПЭТ/МІН1 – 3 %	НЭ-II
4.1	ПЭТ/Cloisite 30B – 1 %	ЭР
4.2	ПЭТ/Cloisite 30B – 1 %	НЭ-I
4.3	ПЭТ/Cloisite 30B – 1 %	НЭ-II
5.1	ПЭТ/Cloisite 30B – 3 %	ЭР
5.2	ПЭТ/Cloisite 30B – 3 %	НЭ-I
5.3	ПЭТ/Cloisite 30B – 3 %	НЭ-II

П р и м е ч а н и е: * – помимо базовых компонентов в состав всех композитов вводили 0,9 % УЦ и 0,3 % стабилизатора В-561.

После прохождения через материальный цилиндр экструдера материал выдавливался из него через фильеру в виде четырех стренг, которые подвергали водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали до остаточной влажности $\leq 0,05\%$ и использовали для анализа показателя текучести расплава (ПТР) и получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (Тайвань, объем впрыска 30 см^3). Учитывая, что переработка литьем под давлением осуществляется при температуре выше температуры плавления термопласта, температуру инжекционного цилиндра термопластавтомата принимали минимально возможной: I зона – $255\text{ }^\circ\text{C}$, II – $260\text{ }^\circ\text{C}$, III зона – $260\text{ }^\circ\text{C}$, температура литьевой формы составляла $45 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Изготавливали лопатки (тип 5, размер рабочей части $45 \times 5 \times 3\text{ мм}$) для испытаний методом растяжения (ГОСТ 11262–80), причем при их отливке использовали впускные литниковые каналы, обеспечивающие впуск расплава в формующую полость в торец с одного или обоих торцов образца. В последнем случае в средней части лопатки образовывался спай от встречных потоков расплава. Показатели механических свойств материалов определяли методом растяжения на машине Instron 5567 (Великобритания).

О реологическом поведении расплавов анализируемых материалов судили по значениям ПТР, определяемым на приборе RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd. (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645–73 при температуре $260\text{ }^\circ\text{C}$ и нагрузке $21,6\text{ Н}$ (диаметр капилляра $2,095\text{ мм}$, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора – $2,5\text{ мин}$).

Кристаллическую структуру ПЭТ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре Diamond DSC (Perkin Elmer, США) при массе навески 7 мг и скоростях нагрева и охлаждения в токе азота $16\text{ }^\circ\text{C/мин}$.

Структуру наноглин в исходном состоянии и в композитах ПЭТ/СГС анализировали широкоугольной рентгенографией на приборе GNR APD 2000 PRO (GNR Analytical Instruments, Италия), излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54\text{ \AA}$, в интервале углов $2\theta = 2\text{--}10^\circ$.

Результаты и их обсуждение. Результаты экспериментов по оценке показателей механических свойств приведены в табл. 3 и на рис. 2. Из них следует, что температурный режим материального цилиндра экструдера оказывает решающее влияние на механические свойства композитов ПЭТ/СГС. В табл. 3 приведены сравнительные данные, полученные на двух типах лопаток. Первый из них – лопатки без спая потоков расплава. Второй – лопатки со спаем потоков расплава, полученные при впрыске полимерного материала в торец с обоих концов. Место спая находится в центральной части рабочего участка лопатки. Видно, что независимо от типа СГС и его концентрации образцы из ПЭТ/СГС, полученные методом ЭР, обладают повышенной хрупкостью (составы 2.1, 3.1, 4.1, 5.1 табл. 3, рис. 2). Для большинства из них значение ϵ_p столь мало, что разрушение при

Т а б л и ц а 3. Показатели механических и реологических свойств ПЭТ и нанокompозитов ПЭТ/СГС

Обозначение состава и режима согласно табл. 2	Образцы без спая потоков расплава			Образцы со спаем потоков расплава			ПТР, г/10 мин
	σ_{TB} , МПа	σ_{TH} , МПа	ϵ_p , %	σ_{TB} , МПа	σ_{TH} , МПа	ϵ_p , %	
ПЭТ: (1; ЭР)	56	23	335	55	24	190	7,2
ПЭТ/М1Н1 – 1 %:							
2.1; ЭР	57	27	17	56	25	27	13,5
2.2; НЭ-I	57	27	337	56	25	359	11,1
2.3; НЭ-II	66	30	346	57	26	380	8,1
ПЭТ/М1Н1 – 3 %:							
3.1; ЭР	55	–	9	48	–	7	16,8
3.2; НЭ-I	49	25	37	58	26	35	14,4
3.3; НЭ-II	50	26	59	59	26	41	13,1
ПЭТ/Cloisite 30В – 1 %:							
4.1; ЭР	56	–	7	57	24	36	14,7
4.2; НЭ-I	64	24	39	58	25	350	12,3
4.3; НЭ-II	59	25	195	57	26	190	9,6
ПЭТ/Cloisite 30В – 3 %:							
5.1; ЭР	55	23	45	55	26	27	17,9
5.2; НЭ-I	57	25	132	57	24	277	15,5
5.3; НЭ-II	59	26	364	58	25	230	14,3

П р и м е ч а н и я: σ_{TB} , σ_{TH} – соответственно верхний и нижний пределы текучести при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве.

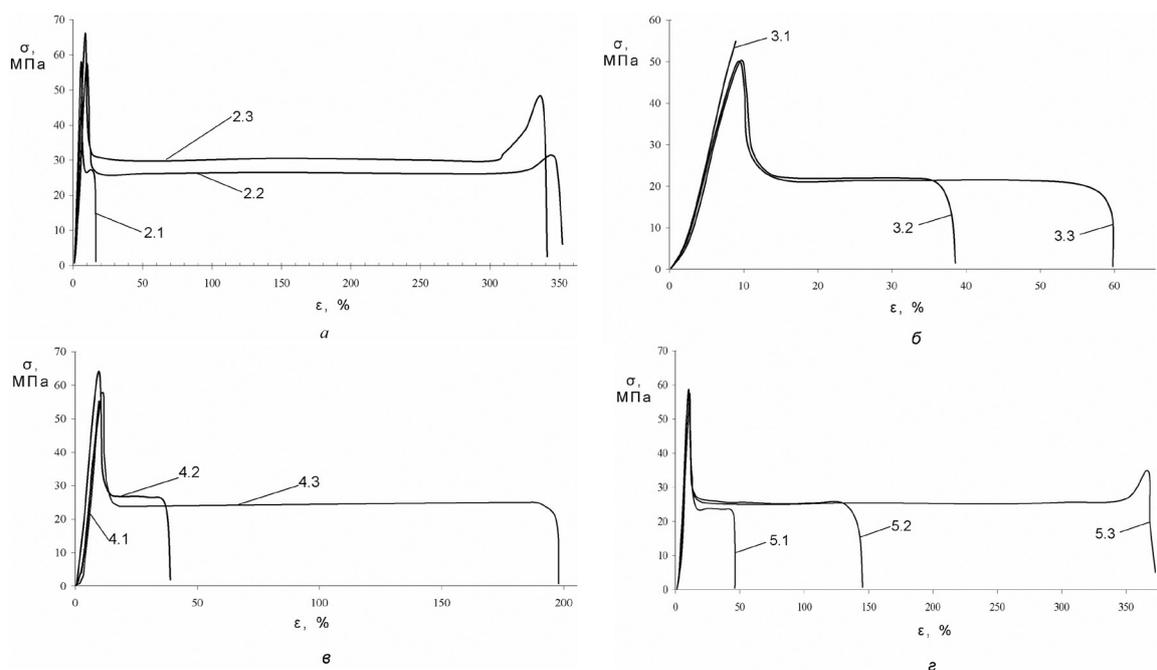


Рис. 2. Деформационные кривые образцов ПЭТ/СГС без спаев потоков расплава; обозначения кривых приняты согласно табл. 2. Составы ПЭТ/МІНІ с 1 % СГС (а) и 3 % СГС (б), составы ПЭТ/Cloisite 30В с 1 % СГС (в) и 3 % СГС (г)

растяжении происходит без образования шейки. Причиной этого является интенсивная деструкция макромолекул матричного ПЭТ на стадии компаундирования. При этом важно отметить, что использование в качестве СГС глины МІНІ, не обработанной ПАВ, позволяет получать композиты с примерно одинаковыми значениями показателей механических свойств по сравнению с органо-модифицированной глиной Cloisite 30В (табл. 3, образцы без спаев для составов 2.1, 3.1, 4.1 и 5.1). Связано это, видимо, с негативным влиянием ПАВ в составе глины Cloisite 30В на деструкцию макромолекул ПЭТ. Данный результат свидетельствует также о том, что использование адгезионно-активного УЦ при получении нанокомпозитов в данной серии экспериментов является более эффективным, чем обработка глины ПАВ. В составах ПЭТ/МІНІ удлинитель цепи одновременно предотвращает чрезмерную деструкцию макромолекул и выполняет функции адгезива, способствующего интенсификации межфазной адгезии в системе ПЭТ/СГС.

При переходе от режима ЭР к компаундированию по технологии НЭ деформационно-прочностные характеристики нанокомпозитов ПЭТ/СГС изменяются коренным образом. Материалы ПЭТ/МІНІ – 1 % деформируются с образованием шейки и разрушаются при высоком значении ϵ_p , даже превышающем уровень деформации для исходного ПЭТ, модифицированного только УЦ (табл. 3, составы 1, 2.2 и 2.3). Введение наноглины МІНІ в ПЭТ в количестве 3 % и использование режимов НЭ-I и НЭ-II (табл. 3, составы 3.2 и 3.3) в отличие от состава 3.1, полученного по режиму ЭР, также обеспечивает деформирование с образованием шейки, хотя величина ϵ_p резко снижается по сравнению с составами, содержащими 1 % необработанной ПАВ глины МІНІ (табл. 3, составы 2.2, 2.3, 3.2 и 3.3, рис. 2, а, б).

Важно отметить, что применение глины Cloisite 30В, обработанной ПАВ, позволяет при использовании режимов НЭ получать нанокомпозиты, обладающие высокой деформационной способностью и при концентрации СГС 3 % (табл. 3, составы 5.2 и 5.3, рис. 2, г). Высокой деформационной способностью обладают также образцы со спаем, полученные из данных материалов. Можно полагать, что при этом несвязанная часть ПАВ (не хемосорбированная на наночастицах глины) выполняет функции лубриканта, обеспечивая повышенную деформационную способность нанокомпозитов.

В целом следует отметить, что переход от ЭР к режимам НЭ позволяет получать нанокомпозиты с существенно улучшенными деформационно-прочностными характеристиками. В условиях выполненного эксперимента оптимальный комплекс показателей механических свойств получен при наиболее глубоком переохлаждении расплава ПЭТ (работе материального цилиндра

экструдера в режиме НЭ-II), табл. 2. Введением наноглин в ПЭТ и переходом к режиму НЭ достигается повышение верхнего предела текучести ($\sigma_{ТВ}$) с 56 до 60 МПа и нижнего предела текучести ($\sigma_{ТН}$) с 23 до 27 МПа. Все образцы, содержащие СГС, характеризуются высокой прочностью спаев потоков расплава (уровень значений $\sigma_{ТВ}$ и $\sigma_{ТН}$ для образцов со спаем примерно соответствует таковому для образцов, полученных без спая потоков расплава, табл. 3). Как видно из данных табл. 3, температурный режим работы экструдера оказывает сильное влияние на значения ПТР композитов ПЭТ/глина. Независимо от типа и концентрации СГС переход от ЭР к режимам НЭ сопровождается снижением значений ПТР. Данный факт – следствие снижения степени деструкции макромолекул при использовании режимов низкотемпературной экструзии.

По данным ДСК (табл. 4), добавки наноглин оказывают нуклеирующее влияние на кристаллизацию ПЭТ из расплава, что фиксируется по повышению значений $T_{кр}$ на 5,2–10,4 °С (по сравнению с составом 1, не содержащим СГС), а также значений теплот плавления и кристаллизации, зависящих от степени кристалличности полиэфира. Следует отметить, что температурный режим работы экструдера также заметно сказывается на кристаллизующести материала. Повышение степени переохлаждения расплава при переходе от ЭР к режиму НЭ-II при концентрации наноглины 1 % (составы 2.1–2.3 и 4.1–4.3) несколько повышает нуклеирующую активность нанонаполнителя, что фиксируется по росту значений $T_{кр}$. Однако степень кристалличности, оцениваемая по величине $\Delta H_{кр}$, незначительно отличается от таковой для материалов, полученных по режиму ЭР (табл. 4, составы 2.1 и 2.3, 4.1 и 4.3). Причиной этого является, видимо, тот факт, что при чрезмерно большом количестве зародышей структурообразования в кристаллизующемся расплаве термопласта его кристалличность может даже снижаться вследствие пространственного ограничения роста кристаллитов [14; 15]. Дополнительный вклад в снижение кристалличности может вносить выраженная анизотропия формы и высокая удельная поверхность частиц наполнителя, ограничивающие подвижность фрагментов макроцепей при кристаллизации.

Т а б л и ц а 4. Влияние добавок наноглин на структуру ПЭТ

Обозначение состава в соответствии с табл. 2	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
1	246,2	9,1	186,9	27,1
2.1	251,7	13,8	192,1	30,0
2.2	250,9	16,0	195,1	25,9
2.3	250,9	13,2	195,6	29,7
3.1	250,4	17,0	197,3	33,1
3.2	251,2	13,1	196,1	28,4
3.3	250,4	14,6	194,3	22,8
4.1	250,2	15,6	196,1	31,2
4.2	251,1	13,6	197,3	29,7
4.3	250,4	20,7	197,4	31,9

Примечания: $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ – соответственно температура и удельная теплота плавления ПЭТ; $T_{кр}$, $\Delta H_{кр}$ – температура и удельная теплота кристаллизации из расплава ПЭТ.

На рис. 3 приведены дифрактограммы исходных глин М1Н1 и Cloisite 30В, а также данных глин, введенных в ПЭТ в количестве 3 %.

Из анализа характера дифрактограмм видно, что наноглина Cloisite 30В, независимо от режима компаундирования в композитах ПЭТ/Cloisite 30В – 3 %, находится в интеркалированном состоянии, положение максимума основного дифракционного пика при $2\theta \approx 3,6^\circ$ лишь незначительно смещается в малоугловую область. Более существенные структурные измерения при введении в ПЭТ претерпевает исходная, не обработанная ПАВ, наноглина М1Н1 (рис. 3, а). При переходе от режима ЭР (рис. 3, а, кривая 3.1) к режимам НЭ (рис. 3, а, кривые 3.2 и 3.3) появляются интенсивные дифракционные пики при $2\theta \approx 3,7^\circ$, что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния d_{001} вследствие частичного интеркалирования макромолекул в галерею. С увеличением степени переохлаждения расплава (применения режима НЭ-II) степень интеркалирования возрастает и интенсивность рефлексов СГС становится сопоставима с уровнем фона, что позволяет предполагать значительную глубину эксфолиации СГС.

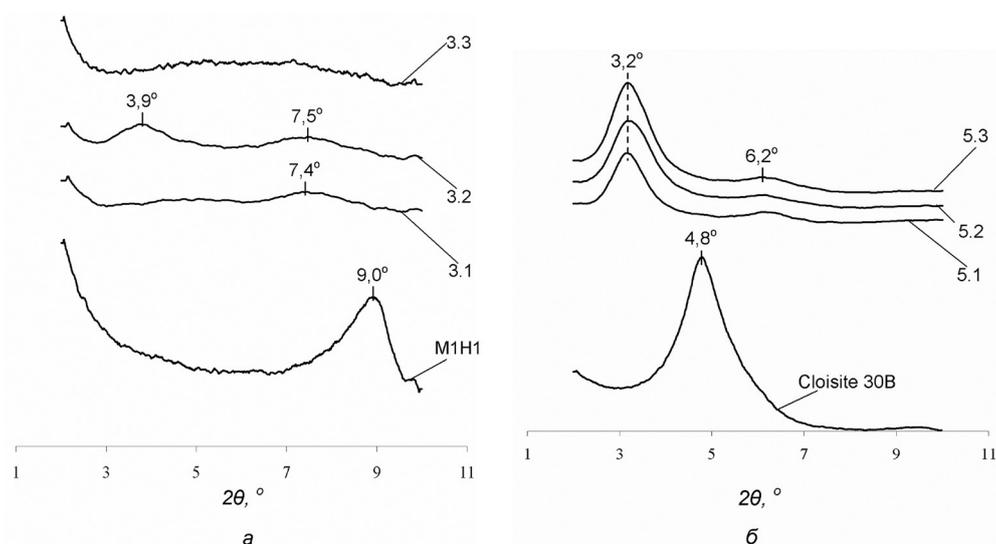


Рис. 3. Дифракционные кривые исходных наноглин М1Н1 (а), и Cloisite 30В (б), а также композитов ПЭТ/СГС; обозначения кривых приняты согласно табл. 2; а – составы ПЭТ/М1Н1 – 3 %; б – ПЭТ/Cloisite 30В – 3 %

Таким образом, применение режима НЭ позволяет не только снизить негативные последствия деструкции макромолекул ПЭТ и повысить за счет этого показатели механических свойств получаемых материалов, но также улучшить расслаивание в объеме полимера агрегатов наночастиц при использовании наноглин, не подвергнутых обработке ПАВ. Полученные данные могут быть положены в основу технологии упрочненных нанокompозитов ПЭТ/СГС. Поскольку процесс НЭ может быть реализован на современном технологическом оборудовании при производстве нанокompозитов в промышленном масштабе, то большой научный и практический интерес представляет его детальный анализ применительно к различным типам полимер/глинистых нанокompозитов.

Список использованной литературы

1. Synthesis of nylon 6-clay hybrid / A. Usuki [et al.] // J. of Materials Research. – 1993. – Vol. 8. – P. 1179–1184.
2. Okada, A. Twenty Years Of Polymer-Clay Nanocomposites / A. Okada, A. Usuki // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2006. – Vol. 291. – P. 1449–1476.
3. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В. А. Герасин [и др.] // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 303–332.
4. Sinha, R. S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / R. S. Sinha, M. Okamoto // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – Vol. 28. – P. 1539–1641.
5. Utracki, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites / L. A. Utracki. – Rapra Technology. Shawbury, 2004. – Vol. 1.
6. Pavlidou, S. A review on polymer-layered silicate nanocomposites / S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides // *Progress in Polymer Science*. – 2008. – Vol. 33. – P. 1119.
7. Ke, Y. C. Polymer-Layered Silicate and Silica Nano-composites / Y. C. Ke, P. Stroeve. – Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 2005.
8. Galimberti, M. Rubber-clay nanocomposites. Science, Technology, and Applications / M. Galimberti. – New Jersey: Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2011.
9. Pesetskii, S. S. Tribological behavior of polymer nanocomposites produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics / S. S. Pesetskii, S. P. Bogdanovich, N. K. Myshkin // *Tribology of polymeric nanocomposites* / ed. K. Friedrich and Alois K. Schlarb. – Oxford: Elsevier, 2013. – P. 119–162.
10. Kinetics of Polymer Melt Intercalation / R. A. Vaia [et al.] // *Macromolecules*. – 1995. – Vol. 28, N 24. – P. 8080–8085.
11. Песецкий, С. С. Макромолекулярные превращения в расплавах полиалкилентерефталатов и реакционная компатибилизация полиэфирных материалов / С. С. Песецкий, В. В. Шевченко, В. В. Дубровский // *Материалы. Технологии. Инструмент*. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 51–80.
12. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites / C. H. Davis [et al.] // *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2002. – Vol. 40. – P. 2661–2666.
13. Sanchez-Solis, A. Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process / A. Sanchez-Solis, A. Garcia-Rejon, O. Manero // *Macromolecular Symposia*. – 2003. – Vol. 192, N 1. – P. 281–292.
14. Fornes, T. D. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites / T. D. Fornes, D. R. Paul // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 3945–3961.
15. Agabekov, V. V. Effect of Nanodisperse Carbon Fillers and Isocyanate Chain Extender on Structure and Properties of Poly(ethylene terephthalate) / V. V. Agabekov, V. V. Golubovich, S. S. Pesetskii // *J. of Nanomaterials*. – 2012. – ID 870307, 7 p. – DOI:10.1155/2012.870307.

Поступило в редакцию 06.04.2015

УДК 621.57; 544.723; 536.24

М. Ю. ЛЯХ, О. С. РАБИНОВИЧ

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В УСЛОВИЯХ ИДЕАЛЬНОГО ТЕПЛООБМЕНА ВНУТРИ АДСОРБЕРА

(Представлено членом-корреспондентом Н. В. Павлюкевичем)

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
liakhmaria@gmail.com; orabi@hmti.ac.by

Рассмотрен предельный случай работы адсорбционного холодильника, в котором благодаря равномерному распределению теплоносителя внутри адсорбера и высокой скорости теплообмена между теплоносителем и сорбентом достигнута однородность температур и концентраций в поперечном сечении. Исследовано влияние различных параметров на эффективность рассматриваемого устройства и установлены их оптимальные значения.

Ключевые слова: преобразование тепловой энергии, адсорбционное охлаждение, фазовый переход, моделирование.

M. Yu. LIAKH, O. S. RABINOVICH

LIMITING PARAMETERS OF CHEMICAL-ADSORPTION CONVERSION OF THERMAL ENERGY UNDER PERFECT HEAT TRANSFER WITHIN AN ADSORBER

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
liakhmaria@gmail.com; orabi@hmti.ac.by

The limiting case of operation of an adsorption refrigerator, in which the temperature and concentration are uniform over the cross-section due to a uniform distribution of heat transfer fluid within an adsorber and a high rate of heat exchange between sorbent and heat transfer fluid, is examined. The influence of various parameters on the efficiency of the considered device is investigated and their optimum values are found.

Keywords: thermal energy conversion, adsorption refrigeration, phase transition, modeling.

Введение. Адсорбционно-химическое преобразование тепловой энергии, в основе которого лежит использование тепловых эффектов физической и химической адсорбции газов на твердых сорбентах, обладает большим потенциалом с точки зрения энергосбережения в энергетике, промышленности и жилищно-коммунальном хозяйстве [1; 2]. Адсорбционные холодильники и тепловые насосы вызывают растущий интерес исследователей и практиков, поскольку обладают рядом важных преимуществ по сравнению с теплопреобразователями других типов. Для работы адсорбционных тепловых машин можно использовать в качестве источников тепла промышленные и коммунальные тепловые выбросы, теплоту сжигания газа и альтернативных топлив, солнечное излучение и пр. Адсорбционные установки потребляют минимальное количество электроэнергии. Имеется возможность выбора адсорбентов в широком интервале рабочих температур, характерных для низкопотенциальных источников тепла (от 50 до 400 °С). Применяемые в адсорбционных преобразователях рабочие газы являются нейтральными по отношению к разрушению озонового слоя и парниковому эффекту.

С другой стороны, адсорбционные теплопреобразователи проигрывают парокомпрессионным и абсорбционным системам по удельным показателям. Для реализации преимуществ адсорбционных теплопреобразователей и их вывода на конкурентоспособный уровень необходимо решить важную задачу повышения удельной мощности. Требуется тщательный анализ взаимосвязанных процессов тепло- и массопереноса и кинетических процессов в адсорбционном теплопреобразователе, позволяющий найти ответ на вопрос: «Каковы предельные значения удельной мощности теплопреобразования и температурного эффекта, которые могут быть достигнуты для заданной адсорбционно-химической системы?».

Известно, что производительность адсорбционных теплопреобразователей в большой степени лимитируется низкой теплопроводностью адсорбционного слоя, что затрудняет теплообмен между сорбентом и жидким теплоносителем. Другой фактор, ограничивающий скорость адсорбционных процессов, – замедленная фильтрация рабочего газа через слой сорбента. Предпринято много попыток интенсифицировать внутренний теплообмен в адсорбере путем создания композитных сорбентов с высокой теплопроводностью [3–7]. В ряде работ в конструкцию адсорбера вводились специальные теплопроводящие элементы [8], увеличивающие поверхность теплообмена. С помощью конструктивных приемов можно также обеспечить достаточно высокую скорость подачи рабочего газа к зернам сорбента. Однако теоретический вопрос о том, каковы предельные показатели теплопреобразования в адсорбционно-химических установках, до настоящего момента не был проанализирован. С целью решения этой проблемы нами исследован концептуальный предельный случай, в котором теплообменные и фильтрационные ограничения сведены к минимуму.

Модель адсорбционного холодильника. В качестве исходной модели для исследования выбран адсорбционный холодильник, состоящий из двух или нескольких одинаковых адсорберов, имеющих форму вытянутого цилиндра, – одного низкотемпературного (ЛТ-адсорбер) и одного или нескольких высокотемпературных (НТ-адсорберы) (рис. 1, схема с одним НТ-адсорбером). Каждый из адсорберов заполнен композитным сорбентом, представляющим собой активированное углеволокно («бусофит»), пропитанное солью. В низкотемпературном адсорбере использована соль $BaCl_2$, в высокотемпературных – $MnCl_2$; рабочий газ – аммиак. В таких композитных сорбентах может происходить как физическая адсорбция на бусофите, так и адсорбция с образованием химических связей – на соли. Введение в состав установки нескольких НТ-адсорберов позволяет рассмотреть в качестве перспективных режимы работы холодильника с конденсацией и испарением рабочего газа в порах низкотемпературного сорбента. Преимущество этих режимов впервые было экспериментально показано в [9]. Работа холодильника осуществляется с использованием двух тепловых резервуаров: высокотемпературного, с температурой T_H , и низкотемпературного, с температурой T_L . В системе имеется также клапан, соединяющий адсорберы, роль которого сводится к созданию перепада давления между ними, определяющего скорость обмена рабочим газом. Как правило, этот перепад давления является небольшим по сравнению с абсолютными значениями давления в реакторах.

Термодинамический цикл представленного адсорбционного холодильника состоит из двух стадий. На первой стадии – стадии высокого давления – первоначально «заряженные» рабочим газом высокотемпературные адсорберы нагреваются путем прокачки теплоносителя из высокотемпературного теплового резервуара, а низкотемпературный – охлаждается теплоносителем из низкотемпературного. В результате рабочий газ десорбируется в высокотемпературных реакторах и адсорбируется и конденсируется в низкотемпературном. На второй стадии цикла работы холодильника – стадии низкого давления – во все адсорберы подается теплоноситель из низкотемпературного резервуара. При этом рабочий газ испаряется и десорбируется в низкотемпературном реакторе и переходит в высокотемпературные. Получаемое на этой стадии охлаждение

теплоносителя в низкотемпературном реакторе и является целевым эффектом рассматриваемого термодинамического цикла.

Будем далее предполагать, что жидкий теплоноситель, фильтруемый через адсорбционный слой вдоль оси адсорбера, равномерно распределен по его поперечному сечению. При отсутствии теплообменных и фильтрационных ограничений в поперечном направлении, распределение всех физических параметров в адсорбере в фиксированный момент времени зависит только от координаты, направленной вдоль его оси; задача о моделировании такого устройства становится одномерной. В рассма-

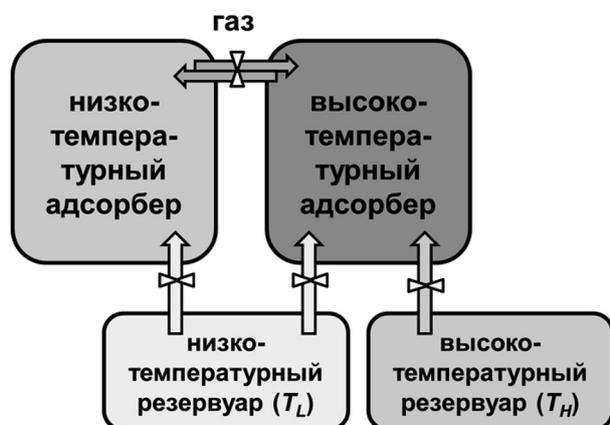


Рис. 1. Схема адсорбционного холодильника

триваемом одномерном случае результат теплопреобразования будет определяться взаимосвязью кинетических адсорбционных процессов и продольным конвективным переносом тепла, осуществляемым теплоносителем.

Математическая модель, использованная для описания процессов в адсорбционном холодильнике, аналогична предложенной в [10]. Особенность модели, рассматриваемой в данной работе, состоит в том, что теплоноситель и сорбент (вместе с рабочим газом в его различных фазовых состояниях) трактуются как взаимопроникающие континуумы. Занимаемая теплоносителем доля объема реактора – ε_f , сорбентом – $\varepsilon_s = 1 - \varepsilon_f$ причем сорбент представляет собой пористую структуру, в которой макропоры занимают долю объема сорбента ε_{ma} , а мезопоры имеют характерное для бусофита распределение по размерам, так что интегральная занимаемая ими доля объема сорбента равна ε_{me} . Предполагается также, что давление рабочего газа по адсорберу распределено однородно (вследствие отсутствия фильтрационных ограничений).

Уравнения энергии для сорбента и теплоносителя в каждом из адсорберов имеют следующую форму:

$$C_p^* \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{\alpha_V}{\varepsilon_s} (T_f - T_s) - (J_{l,g}^{me} + J_{l,g}^{ma}) Q_{l,g} + \rho_s a_0 Q_{ch} \frac{dx f_{ch}}{dt} + \rho_s Q_{ph} W_{ph} f_{ph}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_f \rho_f c_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + j_f c_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -\alpha_V (T_f - T_s), \quad (2)$$

где z – координата вдоль оси адсорбера.

В (1) и (2) использованы обозначения: T_s и T_f – температуры сорбента и теплоносителя; α_V – коэффициент внутреннего теплообмена (на единицу объема адсорбера); λ_s – эффективная теплопроводность сорбента (принимается постоянной); C_p^* – объемная теплоемкость сорбента (включающая теплоемкость содержащихся в нем различных фазовых форм рабочего газа); x – степень завершенности химической адсорбции; dx / dt и W_{ph} – скорость химической и физической адсорбции/десорбции соответственно; $J_{l,g}^{me}$ и $J_{l,g}^{ma}$ – скорость фазового перехода в мезо- и макропорах; Q_{ch} , Q_{ph} – теплоты химической и физической адсорбции; $Q_{l,g}$ – теплота фазового перехода рабочего газа; a_0 – максимальная относительная массовая концентрация адсорбированного рабочего газа в сорбенте; ρ_s – плотность сорбента; j_f – плотность массового потока теплоносителя; ρ_f и c_f – плотность и удельная теплоемкость теплоносителя; f_{ch} и f_{ph} – массовое содержание химического и физического сорбента в композите соответственно.

Предполагается также, что рабочий газ в порах сорбента является идеальным и его плотность определяется локальной температурой и давлением. Давления в адсорберах рассчитываются из условия массового баланса для газовой фазы.

При моделировании работы адсорбционного холодильника использованы следующие начальные условия: давление аммиака ($P_0 = 10^5$) и начальная температура ($T_0 = 295$ К) распределены во всех реакторах однородно, содержание аммиака в ЛТ-адсорбере соответствует термодинамическому равновесию, а в НТ-адсорберах допускается частичное начальное заполнение соли с относительным содержанием аммиака (по отношению к равновесному) $x_{H,0} < 1$.

Рассматривались характеристики теплопреобразования после установления стационарного циклического режима, для чего производился расчет 10 циклов. Переключение от стадии высокого давления к стадии низкого давления производилось после перехода определенной, фиксированной доли первоначально содержавшегося в НТ-адсорберах аммиака в ЛТ-адсорбер; обратное переключение происходило в момент достижения максимального значения кумулятивно накапливаемой в текущем цикле удельной мощности (SCP). Числовые значения теплофизических, термодинамических и кинетических констант совпадали с использованными в [10].

Основные параметры, кинетический и конвективный режимы, подобие. Набор варьируемых параметров, с помощью которых можно управлять работой адсорбционного холодильника, даже в одномерной постановке задачи достаточно обширен. Если ограничиться рассмотрением конкретной системы с заданными физико-химическими свойствами и температурами тепловых резервуаров, то к таким параметрам следует отнести длину адсорберов L , плотность потока теплоносителя j_f , занимаемый им относительный объем ε_f , относительное начальное содержание аммиака в соли высокотемпературных адсорберов $x_{H,0}$ и число этих адсорберов N_H . (Содержание адсорбированного аммиака в бусофите соответствует термодинамическому равновесию при за-

данных начальных температуре и давлении.) Следует отметить, что в рассматриваемом случае интенсивного теплообмена между сорбентом и теплоносителем присутствующие в (1) и (2) коэффициент эффективной теплопроводности сорбента λ_s и объемный коэффициент внутреннего теплообмена α_V практически не оказывают влияния на исследуемые характеристики теплопреобразования. Слабая зависимость от λ_s объясняется тем, что, как показывают количественные оценки, кондуктивный теплоперенос в осевом направлении значительно слабее конвективного. Что касается α_V , то его величина определяется размером и плотностью распределения каналов, по которым теплоноситель течет внутри сорбента, и может быть сделана настолько большой, что разница между локальными значениями температур сорбента и теплоносителя становится незначительной, и (1) и (2) могут быть заменены одним уравнением для общей температуры. При предельно интенсивном внутреннем теплообмене коэффициент α_V исчезает из постановки задачи. Далее будут проанализированы режимы теплопреобразования, близкие к однотемпературным, поскольку они представляют наибольший интерес, так как позволяют получить максимальную производительность холодильной установки.

Прежде всего, необходимо отметить, что для рассматриваемых режимов параметр подобия пропорционален отношению L / j_f . К этому выводу можно прийти, вводя временной и пространственный масштабы τ_* и L_* и переходя к безразмерным переменным. Если в качестве временного масштаба выбрать время установления температуры в адсорбере за счет его конвективного прогрева теплоносителем $\tau_* = \tau_T \sim L / j_f$, а пространственный масштаб выбрать равным длине адсорбера $L_* = L$, то основные безразмерные параметры процесса будут представлять собой ряд отношений характерных времен различных кинетических процессов (физической и химической адсорбции/десорбции, конденсации/испарения рабочего газа) к масштабу времени τ_{kin}^i / τ_* . Это означает, что если рассмотреть какую-либо стадию холодильного цикла при одинаковых начальных условиях для нескольких холодильников с постоянным отношением L / j_f , но с разными значениями L и j_f , то все процессы в этих холодильниках будут подобны.

Исследуем возможности повышения производительности адсорбционного теплопреобразования за счет управления стадиями высокого и низкого давления. Назначение стадии высокого давления – произвести «зарядку» холодильника, т. е. подготовить его к следующей, целевой стадии путем перевода рабочего газа из НТ-адсорберов в ЛТ-адсорбер. Очевидно, что время стадии высокого давления должно быть предельно сокращено, что может быть осуществлено в результате уменьшения отношения L / j_f . При малых значениях этого отношения τ_* мало по сравнению с некоторым характерным временем адсорбционных процессов τ_{ad} . В результате адсорберы быстро приобретают исходную температуру соответствующих теплоносителей и далее концентрация сорбата в них становится равномерно распределенной по всему объему адсорбера и во всех его точках изменяется синхронно. Такой предельный режим работы холодильника, при котором выполняется условие $\tau_{ad} / \tau_* \gg 1$, можно охарактеризовать как *кинетический*, поскольку в этом случае время стадии определяется кинетикой адсорбционных и фазовых переходов. На рис. 2 представлена рассчитанная зависимость длительности стадии высокого давления от соотношения L / j_f для десятого, установившегося цикла теплопреобразования. Из графика следует, что

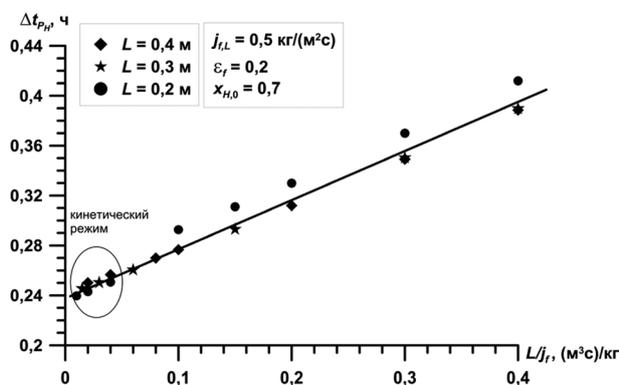


Рис. 2. Зависимость времени стадии «зарядки» низкотемпературного адсорбера от отношения L / j_f

минимальное время стадии, определяемое кинетикой процессов, достигается при $L / j_f < 0,05$ (м³ · с)/кг. Проведение первой стадии цикла адсорбционного холодильника в режиме, близком к кинетическому, позволяет достигать наибольшей производительности холодильной установки. Все дальнейшие результаты получены именно для таких режимов первой стадии цикла, в которых значение плотности потока теплоносителя во всех адсорберах выбиралось из соотношения $L / j_f = 0,01$ (м³ · с)/кг.

С целью минимизации времени стадии низкого давления следует поддерживать на ее протяжении такой же высокий расход теплоноси-

теля в НТ-адсорберах, т. е. осуществлять адсорбцию в них в кинетическом режиме. Однако для ЛТ-адсорбера выбор расхода теплоносителя должен осуществляться исходя из целевых требований к холодильной установке по величине температурного эффекта. Самые большие температурные эффекты могут быть достигнуты при реализации в ЛТ-адсорбере режимов с небольшими удельными расходами теплоносителя, в которых время адсорбционных процессов значительно меньше времени установления однородной температуры в адсорбере, $\tau_{ad} / \tau_* \ll 1$. Определим такие предельные режимы в ЛТ-адсорбере как *конвективные*, поскольку для них время стадии низкого давления полностью определяется расходом теплоносителя при фиксированной длине реактора. В этом пределе минимальная температура теплопреобразования определяется из условия термодинамического равновесия для рабочего газа в ЛТ-адсорбере при давлении, устанавливаемом в НТ-адсорберах на рассматриваемой стадии при температуре низкотемпературного теплового резервуара. Между предельными случаями кинетического и конвективного режимов стадии низкого давления лежит область смешанных режимов, характеристики которых, как было сказано выше, подобны по параметру $L / j_{f,L}$. Поскольку время первой стадии, осуществляемой в кинетическом режиме постоянно, и ее результат неизменен, а вторая стадия подобна по отношению $L / j_{f,L}$, весь установившийся цикл теплопреобразования также инвариантен по этому параметру.

В работе использованы следующие определения исследуемых характеристик теплопреобразования:

удельная мощность рассчитывается по полному времени цикла (по сумме времен обеих стадий) на единицу массы ЛТ-сорбента:

$$SCP = \frac{\left[\int G_f^L C_p (T_{f,in}^L - T_{f,out}^L) dt \right]_{PL}}{\Delta t_{\text{сис}} m_{ad}};$$

температурный эффект – средняя температура охлаждения – определяется по разности температур низкотемпературного теплоносителя на входе и выходе из низкотемпературного реактора, усредненной по времени периода охлаждения (стадия низкого давления):

$$\langle \Delta T_f \rangle = \frac{\left[\int (T_{f,in}^L - T_{f,out}^L) dt \right]_{PL}}{\Delta t_{PL}},$$

где Δt_{PL} – продолжительность стадии низкого давления.

Проведенный анализ параметров и режимов, определяющих эффективность холодильного цикла, позволяет выбрать оптимальный вариант его реализации. В этом варианте стадия высокого давления осуществляется во всех адсорберах в кинетическом режиме, а стадия низкого давления – в кинетическом режиме для НТ-адсорберов и в различных режимах для ЛТ-адсорбера. Проведенные численные расчеты, представленные ниже, подтверждают вывод об инвариантности результатов по отношению к параметру $L / j_{f,L}$ и свидетельствуют о том, что в интервале значений параметра $L / j_{f,L}$ от 0,5 до 5,0 ($\text{м}^3 \cdot \text{с}$)/кг подобие характеристик холодильника при фиксированном $L / j_{f,L}$ выполняется с высокой точностью, а величина этого отношения является основным фактором, определяющим связь между SCP и $\langle \Delta T_f \rangle$.

Оптимальные характеристики адсорбционного холодильника. *Количество НТ-адсорберов и начальная степень заполнения химического сорбента.* При фиксированном объеме ЛТ-адсорбера основные характеристики эффективности рассматриваемого холодильника зависят от количества рабочего газа, участвующего в преобразовании тепловой энергии. Данная величина, в свою очередь, определяется двумя параметрами – количеством высокотемпературных адсорберов, N_H , и начальным содержанием рабочего газа в них. Поскольку физическая адсорбция протекает гораздо быстрее химической, в процессе начального заполнения адсорбционной емкости высокотемпературных адсорберов неизбежно происходит равновесное насыщение сорбатом физического адсорбента (бусофита) и, в зависимости от времени заполнения, частичное или полное насыщение химического сорбента (соли). Начальное относительное насыщение соли высокотемпературных адсорберов, $x_{H,0}$, является вторым количественным параметром, определяющим участвующее в процессе количество рабочего газа.

На оптимизационный выбор значений N_H и $x_{H,0}$ влияют различные факторы. С одной стороны, преимущества, даваемые заложенной в модель возможностью конденсации рабочего газа

в порках низкотемпературного сорбента, могут быть использованы только при большом начальном количестве рабочего газа в НТ-адсорберах, которого должно быть достаточно и для заполнения адсорбционной емкости ЛТ-адсорбера, и для образования в нем конденсата. С другой стороны, слишком большое начальное насыщение высокотемпературной соли, когда $x_{H,0}$ близко к 1, приводит к тому, что на второй стадии цикла (стадии низкого давления) конечный этап насыщения НТ-адсорберов протекает слишком медленно вследствие кинетического торможения. При больших степенях заполнения адсорбционной емкости высокотемпературной соли возможен еще один неблагоприятный процесс – переадсорбция в низкотемпературном адсорбере на второй стадии цикла. Это явление происходит при быстром испарении конденсата в ЛТ-адсорбере, но медленной адсорбции в НТ-адсорберах, вызванной их высоким заполнением. Тогда давление в ЛТ-адсорбере растет, в то время как температура в нем падает в результате испарения аммиака, что приводит к дополнительной адсорбции рабочего газа в низкотемпературном реакторе. Выделяющаяся при этом теплота адсорбции снижает эффект охлаждения ЛТ-адсорбера. Указанные обстоятельства приводят к противоречию между необходимостью неполного начального заполнения соли высокотемпературного сорбента сорбатом и обеспечением достаточного количества участвующего в процессе рабочего газа. Разрешение этого противоречия может быть достигнуто путем увеличения числа НТ-адсорберов. По указанным причинам выбор значений N_H и $x_{H,0}$ является нетривиальной задачей. Специально проведенное численное моделирование показало, что для получения максимальных температур охлаждения теплоносителя на второй стадии холодильного цикла и, одновременно, его высокой производительности целесообразно вести теплопреобразование при $N_H = 4$ и $x_{H,0} = 0,5$.

Соотношения между SCP и $\langle \Delta T_f \rangle$ при $N_H = 4$ и $x_{H,0} = 0,5$. Выше было показано, что при выбранной схеме организации холодильного цикла – кинетический режим стадий высокого давления в адсорберах обоих типов и сочетание кинетического режима в НТ-адсорберах с конвективным в ЛТ-адсорбере на стадии низкого давления – основным параметром, определяющим характеристики теплопреобразования, является отношение $L / j_{f,L}$. При фиксированных значениях $x_{H,0}$ и N_H , а также заданном ε_f , это отношение задает связь между удельной мощностью и температурным эффектом холодильной установки. На рис. 3 приведены рассчитанные значения этих параметров при варьировании $L / j_{f,L}$ от 0,5 до 5,0 ($\text{м}^3 \cdot \text{с} / \text{кг}$). Сплошные линии соединяют точки с фиксированным ε_f пунктирные – точки с заданным отношением $L / j_{f,L}$.

Как следует из рисунка, максимальные значения удельной мощности холодильника достигаются при кинетическом режиме во всех адсорберах, при $\tau_{ad} / \tau_* \gg 1$. В этом пределе время обеих стадий холодильного цикла определяется кинетикой адсорбции в реакторах обоих типов, поскольку фазовые переходы протекают значительно быстрее адсорбционных. Температурный эффект теплопреобразования при этом стремится к нулю, поскольку в кинетическом режиме температура теплоносителя на выходе из адсорбера близка к его начальной температуре. Таким образом, для рассмотренной системы максимальное значение $SCP \approx 370$ Вт/кг в расчете на единицу массы низкотемпературного сорбента.

Напротив, максимальная величина температурного эффекта может быть получена для предельно малых отношений $\tau_{ad} / \tau_* \ll 1$, т. е. при больших значениях L и малых $j_{f,L}$. В этом случае удельная мощность холодильника стремится к нулю, так как при фиксированном значении длины реактора время стадии низкого давления уменьшается обратно пропорционально $j_{f,L}$.

Все приведенные выше результаты расчетов получены для условия перехода к новому циклу теплопреобразования, соответствующего достижению максимума SCP . Представляет интерес исследовать варианты, в которых ука-

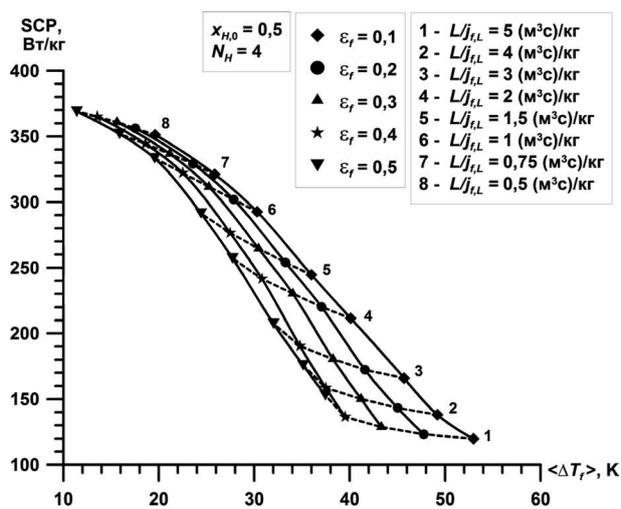


Рис. 3. Соотношения между SCP и $\langle \Delta T_f \rangle$ для различных значений $L / j_{f,L}$ и ε_f

занное переключение производилось бы при достижении минимальной средней температуры теплоносителя на выходе из ЛТ-реактора. На рис. 4 приведено сравнение соотношений между SCP и $\langle \Delta T_f \rangle$, рассчитанных для различных условий переключения циклов: при достижении максимального SCP и максимального $\langle \Delta T_f \rangle$. Как видно из рисунка, оба условия дают близкие результаты; отличия заметны только для кинетического режима протекания второй стадии в ЛТ-адсорбере. Как показывает более детальный анализ, достижение минимальной средней температуры охлаждения происходит несколько раньше, чем достижение максимума SCP, однако это расхождение становится существенным только при больших отношениях τ_{ad} / τ_* , т. е. для реакторов с малой длиной и большим расходом теплоносителя.

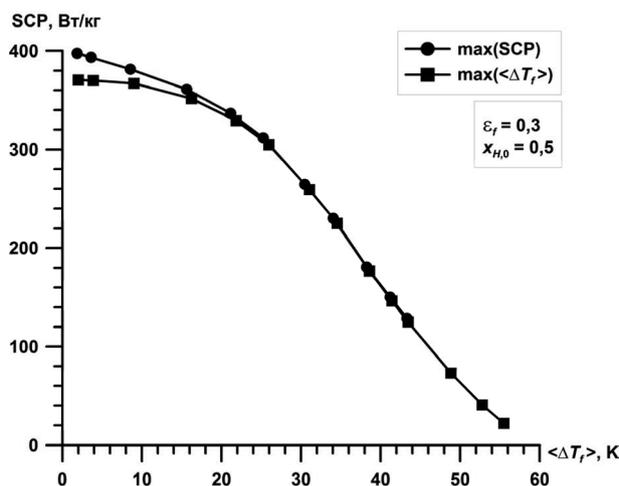


Рис. 4. Сравнение значений SCP и $\langle \Delta T_f \rangle$, рассчитанных по различным условиям перехода к следующему циклу теплопреобразования

Заключение. В работе впервые рассмотрен вопрос о предельной теоретической эффективности адсорбционно-химического преобразования тепловой энергии. Показано, что существует два предельных режима протекания процессов адсорбции и фазовых переходов: кинетический режим, время которого определяется кинетикой физической и химической адсорбции, и конвективный, скорость которого определяется удельным расходом теплоносителя. Кинетический режим реализуется при больших значениях отношения τ_{ad} / τ_* , т. е. для коротких реакторов и интенсивных расходов теплоносителя. В этом режиме все параметры процесса распределены по адсорберу практически однородно. Для конвективного режима характерны предельно малые значения τ_{ad} / τ_* (реакторы с большой длиной и малым расходом теплоносителя). В этом режиме тепловые и адсорбционные процессы имеют форму волн, распространяющихся вдоль направления прокачки теплоносителя через адсорбер. Представлены результаты расчетов, позволяющие установить зависимость предельной удельной мощности адсорбционного холодильника от среднего температурного эффекта для практически важных диапазонов значений отношения длины реактора к расходу теплоносителя и доли объема реактора, занимаемой теплоносителем. Разработанная модель и представленные расчетные данные могут быть использованы как реперные при разработке новых типов адсорбционно-химических теплопреобразователей.

Список использованной литературы

1. Wang, R. Adsorption refrigeration technology: theory and application / R. Wang, L. Wang, J. Wu. – John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd., 2014. – 494 p.
2. Heat pipes and solid sorption transformations: fundamentals and practical applications / eds. L. L. Vasiliev, S. Kakac. – CRC Press. Taylor & Francis Group, USA, 2013. – 517 p.
3. A review on adsorption refrigeration technology and adsorption deterioration in physical adsorption systems / D. C. Wang [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – Vol. 14. – P. 344–353.
4. Li, T. X. Progress in the development of solid-gas sorption refrigeration thermodynamic cycle driven by low-grade thermal energy / T. X. Li, R. Z. Wang, H. Li // Progress in Energy and Combustion Science. – 2014. – Vol. 40. – P. 1–58.
5. Progress in silicagel–water adsorption refrigeration technology / D. Wang [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 30. – P. 85–104.
6. Development of thermal conductive consolidated activated carbon for adsorption refrigeration / L. W. Wang [et al.] // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 977–986.
7. Solar-gas solid sorption refrigerator / L. L. Vasiliev [et al.] // Adsorption. – 2001. – Vol. 7. – P. 149–161.
8. Heat transfer design in adsorption refrigeration systems for efficient use of low-grade thermal energy / R. Z. Wang [et al.] // Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 5425–5439.
9. Three adsorbers solar cooler with composite sorbent bed and heat pipe thermal control / Y. Alyousef [et al.] // Applied Thermal Engineering. – 2012. – Vol. 38. – P. 124–130.
10. Improving the performance of adsorption heat converter in condensation and evaporation of adsorbate in sorbent pores / M. Yu. Lyakh [et al.] // J. Engineering Physics and Thermophysics. – 2013. – Vol. 86, N 6. – P. 1259–1272.

Поступило в редакцию 12.10.2015

СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ

УДК 339.5

*Член-корреспондент А. Е. ДАЙНЕКО, Н. А. АБРАМЧУК, Д. В. БЕРЕСНЕВ***НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДИВЕРСИФИКАЦИИ ЭКСПОРТА ТОВАРОВ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ***Институт экономики НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,
director@economics.basnet.by; nina_abramchuk@mail.ru; beresnev@economics.basnet.by*

Предложена методика выявления наиболее перспективных товарных групп экспорта с позиции оценки их экспортной доходности и степени технологической близости по отношению к товарам, в торговле которыми страна уже имеет сравнительные преимущества. Представлена методика отнесения страны к потенциальной стране-импортеру белорусского товара, основанная на определении позиции страны по уровню ее макроэкономического развития, по степени риска страны и по уровню развития внешней торговли. Разработаны предложения по товарной и географической диверсификации белорусского экспорта.

Ключевые слова: экспорт товаров, перспективность, товарная диверсификация, географическая диверсификация.

*A. E. DAINKA, N. A. ABRAMCHUK, D. V. BERASNEU***SCIENTIFIC FUNDAMENTALS OF DIVERSIFICATION OF THE EXPORT OF GOODS
OF THE REPUBLIC OF BELARUS***Institute of Economics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
director@economics.basnet.by; nina_abramchuk@mail.ru; beresnev@economics.basnet.by*

The article proposes a method of identifying the most promising export product groups from the viewpoint of evaluation of their export profitability and the degree of technological proximity in relation to the goods in the trade of which the country has a comparative advantage. The article presents a methodology of placing the country to potential importing countries for Belarusian goods based on the determination of the country's position on the level of its macro-economic development, the degree of country risk, and the level of development of foreign trade. The proposals for the commodity and geographic diversification of the Belarusian export are proposed.

Keywords: exports of goods, promising setting, commodity diversification, geographic diversification.

Введение. В условиях глобальной экономической конъюнктуры одним из важнейших аспектов формирования внешнеторговой стратегии Республики Беларусь является развитие экспортного потенциала отечественных предприятий и обеспечение товарной и географической диверсификации белорусского экспорта. Увеличение внешнего спроса на продукцию национальных производителей выступает важнейшим фактором загрузки производственных мощностей, поддержания высокого уровня занятости и достижения динамичного роста валютных поступлений в страну. Кроме того, освоение новых рынков сбыта белорусских товаров сегодня приобретает исключительную значимость в условиях нестабильного макроэкономического развития важнейших торговых партнеров Беларуси, прежде всего России и Украины.

Цель исследования – определить перспективные товарные позиции белорусского экспорта и новые рынки сбыта, что будет способствовать расширению присутствия отечественных товаров на мировом рынке и повышению эффективности внешнеторговых связей Республики Беларусь.

Задачи настоящей разработки определялись научными задачами внешнеэкономических исследований и потребностями практики управления внешнеэкономическими связями со стороны государственных органов власти.

Основные задачи методики выявления перспективных экспортных товаров страны – определение критериев отнесения товарной экспортной позиции к перспективной; формализация вы-

деления товарной экспортной позиции по каждому из критериев; разработка предложений по товарной диверсификации белорусского экспорта.

Основные задачи методики определения новых рынков сбыта – формирование оптимальной системы экономических показателей, позволяющей определить уровень привлекательности стран мира с позиции реализации на их рынке белорусского товара; осуществление балльной оценки позиции потенциальной страны – импортера белорусского товара в рамках сформированной системы экономических показателей; разработка предложений по географической диверсификации в отношении отдельных товаров белорусского экспорта.

Методика выявления перспективных экспортных товаров страны. Для проведения оценки перспективности товарной позиции белорусского экспорта разработана методика, основанная на трех критериях отнесения товара к перспективным.

Первый критерий, соответствие уровню конкурентоспособности, основан на методологии Хаусмана и Клингера, изложенной в работах [1; 2], и в отношении товаров характеризуется превышением экспортной доходности товарной позиции над средним уровнем экспортной доходности исследуемой страны.

Наиболее высокодоходными считаются товары, основными экспортерами которых являются развитые страны, т. е. страны с наиболее высоким показателем ВВП на душу населения. Чем больше таких товаров страна производит и реализует на внешнем рынке, тем более высокодоходным является ее экспорт и, следовательно, тем более эта страна конкурентоспособна на мировом рынке.

Для оценки уровня экспортной доходности товара за период t используется индекс dex_i , отражающий средний уровень подушевого дохода стран мира, имеющих сравнительное преимущество в экспорте этого товара, который рассчитывается по следующей формуле:

$$dex_i = \sum_j Y_j \frac{(ex_{ij} / EX_j)}{\sum_j (ex_{ij} / EX_j)},$$

где Y_j – валовой внутренний продукт на душу населения по паритету покупательной способности страны j за период t ; ex_{ij} – экспорт товара i из страны j за период t ; EX_j – общий экспорт страны j за период t .

Оценка экспортной доходности страны k за период t проводится на основе оценки уровня экспортной доходности для каждого товара i и представляет собой средневзвешенный индекс DEX_k , где в качестве весов используется товарная структура экспорта страны k , и осуществляется по следующей формуле:

$$DEX_k = \sum_i (dex_i (ex_{ik} / EX_k)).$$

Чем выше индекс DEX_k для страны k , тем выгоднее, с точки зрения роста валового внутреннего продукта на душу населения, те товарные позиции, которые она экспортирует. Поэтому целесообразно рассматривать позиции, для которых выполняется условие превышения индекса экспортной доходности над средневзвешенным индексом экспортной доходности по рассматриваемой стране k .

Второй критерий, мера освоения экспорта нового товара, использует методологию Хаусмана и Клингера, изложенную в работах [3; 4], и в отношении товаров характеризуется наибольшей степенью технологической близости новой товарной позиции к товарам, в торговле которыми страна уже обладает выявленными сравнительными преимуществами. Предполагается, что в структуре экспорта исследуемой страны товары имеют определенную связь между собой, т. е. находятся на определенном «расстоянии» друг от друга, отражающем степень адаптации имеющихся в стране производственных факторов к производству новых перспективных товаров.

Для оценки эмпирической меры «расстояния» между товарами строится матрица условных вероятностей экспорта, элементы которой P_{ln} отражают, с какой вероятностью пара товаров (ln) встречается в мировом экспорте одновременно, где товар l является позицией, в торговле которой страна уже имеет сравнительные преимущества, товар n является позицией, удовлетворяющей первому критерию, но не обладающей сравнительным преимуществом в экспорте страны k . Расчет элементов данной матрицы проводится по следующей формуле:

$$P_{ln} = K_{ln} / K_l,$$

где K_{ln} – число стран, которые экспортируют товары l и n одновременно; K_l – число стран, которые экспортируют товар l .

Непосредственно «расстояние» от текущего экспортного портфеля страны k до потенциального товара n (DIST_{kn}) рассчитывается следующим образом:

$$\text{DIST}_{kn} = 1 / \left(\sum_l (P_{ln} x_{kn}) / \sum_l P_{ln} \right),$$

где x_{kn} – индикатор сравнительного преимущества страны k по товарной позиции n ; $x_{kn} = 1$, если страна k обладает сравнительным преимуществом в экспорте товара n ; $x_{kn} = 0$, если страна k не обладает сравнительным преимуществом в экспорте товара n .

В результате пространство всех товаров представляется матрицей, элементами которой являются «расстояния» между парами товаров, и чем меньше это расстояние, тем легче стране адаптировать имеющиеся факторы производства к производству нового товара, т. е. тем выше степень производственной близости. Формируется множество товарных позиций, удовлетворяющих следующему условию: «расстояние» DIST должно быть минимальным, при этом максимальная степень близости товаров задается экспертным путем.

Третий критерий, оптимальное сочетание соответствия первым двум критериям, в отношении товаров характеризуется наилучшим решением по выполнению одновременно двух условий: 1) максимизация уровня экспортной доходности товарной позиции i ; 2) минимизация меры освоения производства в стране k данного товара i . Формализация данного критерия имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \text{dex}_i \rightarrow \max, \\ \text{DIST}_{ki} \rightarrow \min. \end{cases}$$

Применение предлагаемой методики для Беларуси позволяет учитывать, с одной стороны, товары, обладающие наиболее высоким уровнем экспортной доходности, с другой стороны, товары, имеющие наибольшую степень технологической близости по отношению к товарам, в торговле которыми страна уже имеет сравнительные преимущества. Полученный в результате перечень товарных позиций включает в себя товары, за счет которых целесообразно диверсифицировать экспорт Республики Беларусь.

Вместе с тем не менее важным является не только произвести товар, но и продать его на мировом рынке. При этом на современном этапе экономического развития страны пристального внимания заслуживает вопрос расширения внешних направлений сбыта.

Методика определения новых рынков сбыта. В целях определения на страновом уровне новых рынков для реализации на них экспортных товарных позиций разработана методика отнесения страны к потенциальной стране – импортеру белорусских товаров, включающая несколько последовательных этапов.

Под потенциальной страной – импортером отдельной товарной позиции белорусского экспорта в данном исследовании понимается страна, включение которой в перечень стран – импортеров данного товара будет способствовать географической диверсификации экспорта Беларуси.

На первом этапе определяется система экономических показателей, их обоснование, осуществляется сбор исходных статистических данных по каждому из показателей.

Для проведения оценки возможного экспорта белорусских товаров в страны мира в предложенной методике рассматриваются три блока экономических показателей.

Первый блок, макроэкономическая стабильность, включает в себя следующие пять показателей:

1) размер ВВП на душу населения страны j по состоянию на последний отчетный годовой период t ;

2) прирост экономики страны j за последний отчетный период t ;

3) прогнозируемый мировыми экспертами прирост реального валового внутреннего продукта страны j в среднесрочном периоде;

4) уровень экспортной доходности страны j за последний отчетный период t ;

5) прирост экспортной доходности страны j за период t .

Макроэкономическая стабильность в отношении отдельной страны является важной составляющей для установления устойчивых внешнеторговых отношений с ней и, следовательно, имеет большое значение для Беларуси с позиции рассмотрения страны как потенциального импортера белорусских товаров. Макроэкономическая статистика, используемая в данном блоке, позволяет на макроуровне оценить размер исследуемых рынков и определить основную тенденцию в направлении их экономического развития.

Во *втором блоке*, риск страны-импортера, рассматриваются три показателя оценки риска для страны:

- 1) оценка общего странового риска страны на основе макроэкономических, финансовых и политических данных;
- 2) оценка риска делового климата страны;
- 3) банковский риск (кредитоспособности) страны.

Оценка осуществляется в результате проведения анализа данных, полученных на основе публично доступной информации международных финансовых, страховых и рейтинговых агентств. Рейтинги, присваиваемые международными агентствами, представляют собой мнения, базирующиеся на критериях и методологиях, которые корректируются и обновляются соответствующими агентствами на постоянной основе.

Третий блок, внешнеторговый, учитывает состояние международной торговли в отношении рассматриваемого товара белорусского экспорта и включает в себя следующие шесть показателей:

- 1) стоимостной объем импорта товарной позиции i страны j из стран мира без учета Беларуси по состоянию на последний отчетный период t ;
- 2) абсолютный прирост импорта страны j по товарной позиции i из стран мира за последние десять лет;
- 3) стоимостной объем экспорта Беларуси по товарной позиции i в страну j за последний отчетный период t ;
- 4) абсолютный прирост экспорта Беларуси по товарной позиции i в страну j за последние десять лет;
- 5) средняя импортная цена страны j на товарную позицию i за последний отчетный период t ;
- 6) импортный тариф, применяемый страной к товарной позиции i , ввозимой из Беларуси.

На втором этапе определяется позиция потенциальной страны-импортера j по каждому из определенных на первом этапе показателей. Для этого используется распределительный метод, основанный на проведении медианной балльной оценки, что позволяет в значительной степени преодолеть трудности оценки, связанные с неоднородностью рассматриваемых показателей.

Распределение баллов по странам мира по отдельному показателю в данной методике осуществляется на основе расчета медианного значения рассматриваемого показателя, которое, являясь количественным измерением центральной тенденции, лежит в основе ранжированного ряда элементов вектора-столбца показателя и позволяет разделить этот ряд на две равные по численности части: одна часть ряда содержит значения не больше медианного значения, другая часть – не меньше медианного значения показателя.

Непосредственно алгоритм расчета медианной балльной оценки представим последовательностью следующих шагов.

Пусть каждый исследуемый показатель представляет собой вектор-столбец, элементами которого являются значения данного показателя по странам мира

$$A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n \end{pmatrix},$$

где a_1 – значение показателя по стране 1; a_2 – значение показателя по стране 2; a_n – значение показателя по стране n ; n – исходное число стран мира.

Шаг 1

Медианное значение для вектора-столбца рассматриваемого экономического показателя легко рассчитывается в Microsoft Excel, используя следующий синтаксис написания формулы:

$$m = \text{МЕДИАНА}(a_1 : a_n).$$

Шаг 2

Каждый элемент вектора-столбца делится на медианное значение. В результате получаем новый вектор-столбец B :

$$B = \begin{pmatrix} a_1 / m \\ a_2 / m \\ \cdot \\ \cdot \\ a_n / m \end{pmatrix}.$$

Шаг 3

Вектор-столбец B преобразуется в вектор-столбец C таким образом, чтобы медианное значение его элементов было равно нулю.

$$C = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{pmatrix},$$

где

$$c_i = \begin{cases} 0, & \text{если } a_i = 0, \\ b_i - 1, & \text{если } a_i \neq 0. \end{cases}$$

Шаг 4

Рассчитывается максимальное и минимальное значения элементов вектора-столбца C в Microsoft Excel, используя следующий синтаксис написания формулы:

$$\max = \text{MAX}(c_1 : c_n),$$

$$\min = \text{MIN}(c_1 : c_n).$$

Шаг 5

Формируется вектор-столбец D , элементы которого рассчитываются следующим образом:

$$D = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ d_n \end{pmatrix},$$

где

$$d_i = \begin{cases} \frac{c_i}{\min}(-100), & \text{если } c_i < 0, \\ 0, & \text{если } c_i = 0, \\ \frac{c_i}{\max}100, & \text{если } c_i > 0. \end{cases}$$

Шаг 6

Баллы, полученные для каждой рассматриваемой страны на шаге 5, учитывают весовой коэффициент важности данного критерия (экономического показателя), определяемый экспертным путем. В результате получаем вектор-столбец S , элементы которого рассчитываются по формуле

$$S = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ s_n \end{pmatrix},$$

где $s_i = d_i w$; w – весовой коэффициент экономического показателя.

В результате полученный на данном шаге вектор-столбец представляет собой балльную оценку потенциальной страны-импортера по рассматриваемому показателю.

На третьем этапе в рамках каждого из трех блоков показателей для каждой страны j осуществляется итоговая балльная оценка, основанная на широко известном методе сумм.

На четвертом этапе исследования на основе итоговой балльной оценки проводится ранжирование стран в диапазоне от +100 (самый высокий ранг) до –100 (самый низкий ранг), в результате которого получаем для каждой страны j так называемый уровень привлекательности с позиции реализации на ее рынке рассматриваемого белорусского товара. Определяется перечень стран, в который включается страна j в случае, если ее итоговый балл (уровень привлекательности страны) является положительным, причем, чем выше его значение, тем данный рынок более привлекателен с позиции реализации на нем данного товара; в противном случае, страна не рассматривается как потенциальный рынок для экспорта данного товара.

На пятом этапе, учитывая, что итоговый перечень должен содержать страны, способствующие географической диверсификации экспорта рассматриваемого белорусского товара, из него исключаются страны, которые уже являются основными торговыми партнерами в экспорте данного товара. Вместе с тем полученный перечень может быть скорректирован с учетом иных важных на соответствующий момент факторов, оказывающих влияние на возможности поставки товара в каждую из перечисленных стран, а также с привлечением специалистов дипломатических служб и посольств, экспертов в области транспортных услуг и др.

В результате представленная методика позволяет для перспективных товаров белорусского экспорта провести оценку привлекательности рынков, которые являются потенциально выгодными с позиции их макроэкономической стабильности, странового риска и внешнеторгового развития, и определить перечень стран для дальнейшей географической диверсификации экспорта данного товара.

Заключение. Предложенные методические подходы к выявлению перспективных экспортных товаров и определению новых рынков сбыта апробированы на примере экспорта товаров Республики Беларусь.

В результате на уровне товарных подгрупп по четырехзначному коду Товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности определено более ста пятидесяти перспективных позиций для реализации их на внешнем рынке по следующим группам товаров:

по группе 87 «Средства наземного транспорта, кроме железнодорожного или трамвайного подвижного состава, и их части и принадлежности» выявлены 4 позиции из 16;

по группе 31 «Удобрения» – 1 из 5;

по группе 04 «Молочная продукция; яйца птиц; мед натуральный; пищевые продукты животного происхождения, в другом месте не поименованные или не включенные» – 1 из 10;

по группе 84 «Реакторы ядерные, котлы, оборудование и механические устройства; их части» – 37 из 87;

по группе 39 «Пластмассы и изделия из них» – 10 из 26;

по группе 85 «Электрические машины и оборудование, их части; звукозаписывающая и звуковоспроизводящая аппаратура, аппаратура для записи и воспроизведения телевизионного изображения и звука, их части и принадлежности» – 33 из 48;

по группе 02 «Мясо и пищевые мясные субпродукты» – 3 из 10;

по группе 72 «Черные металлы» – 14 из 29;

по группе 73 «Изделия из черных металлов» – 9 из 26;

по группе 44 «Древесина и изделия из нее; древесный уголь» – 3 из 21 позиции и др.

Также определены наиболее привлекательные новые рынки на страновом уровне для реализации на них отдельных перспективных товарных позиций белорусского экспорта: по товарной позиции 8707 – это Нидерланды, Норвегия, Сингапур, Соединенное Королевство, Швеция и др.; по позиции 3101 – Франция, США, Соединенное Королевство, Италия, Вьетнам и др.; по позиции 0408 – Германия, Соединенное Королевство, Франция, Япония, Катар и др.; по позиции 8416 – Китай, Германия, Канада, Швейцария, Сингапур и др.; по позиции 3919 – Гонконг, Швейцария, Норвегия, Сингапур, Канада и др.; по позиции 8523 – Сингапур, Нидерланды, Канада, Швейцария, Норвегия и др.; по позиции 0206 – Китай, Япония, США, Сингапур, Канада и др.; по позиции 7216 – Республика Корея, Канада, США, Франция, Соединенное Королевство и др.; по позиции 7301 – ОАЭ, США, Германия, Гонконг, Норвегия и др.; по позиции 4419 – Япония, США, Швейцария, Норвегия, Нидерланды и др.

Предложенные методические подходы могут быть использованы управлениями внешнеэкономической деятельности республиканских и региональных органов государственного управления, отделами внешнеэкономической деятельности организаций для рекомендаций и предложений по товарной и географической диверсификации экспорта Республики Беларусь.

Список использованной литературы

1. *Hausmann, R. Structural Transformation and Patterns of Comparative Advantage in the Product Space / R. Hausmann, B. Klinger // Center for International Development at Harvard University: Working Paper. – 2006. – N 128.*
2. *Hausmann, R. What your export matters / R. Hausmann, J. Hwang, D. Rodrik // J. of Economic Growth. – 2007. – Vol. 12(1). – P. 1–25.*
3. *Hausmann, R. The Structure of the Product Space and the Evolution of Comparative Advantage / R. Hausmann, B. Klinger // Center for International Development at Harvard University: Working Paper. – 2007. – N 146.*
4. *The Product Space Conditions the Development of Nations / R. Hausmann [et al.] // NBER Working Papers Series. – 2007. – N 317.*

Поступило в редакцию 24.08.2015

АГРАРНЫЕ НАУКИ

УДК 636.2:612.64.089.67

Член-корреспондент В. К. ПЕСТИС¹, Л. В. ГОЛУБЕЦ¹, А. С. ДЕШКО¹,
И. С. КЫССА¹, М. В. ПОПОВ²

ПОЛУЧЕНИЕ ООЦИТОВ КОРОВ
ПУТЕМ ТРАНСВАГИНАЛЬНОЙ ПУНКЦИИ ФОЛЛИКУЛОВ

¹Гродненский государственный аграрный университет, Гродно, Беларусь
ggaubio@mail.ru; ggau@ggau.by; ggaubio@mail.ru; deshkoas@mail.ru; semexbelarus@tut.by
²ОАО «Почапово», Пинск, Беларусь
maxim.popov10@mail.ru

В работе представлены результаты изучения влияния некоторых факторов на эффективность получения ооцитов крупного рогатого скота путем трансвагинальной пункции фолликулов. Установлено, что уровень извлекаемости ооцит-кумулясных комплексов от числа проаспириванных фолликулов составляет 68,7 %. Выход ооцитов на одну аспирацию – 2,7, в том числе на одну положительную по извлечению – 3,3. Наиболее приемлемой для аспирации является игла диаметром 17G независимо от уровня вакуума. Наибольшее количество аспирированных фолликулов (6,2 и 8,0) и полученных ооцитов (4,0 и 5,5) отмечено при использовании для стимуляции фолликулостимулирующего гормона Плюсет в дозе 750 И. Е. как без, так и с использованием в схеме стимуляции прогестагенного препарата Crestar.

Ключевые слова: крупный рогатый скот, ооцит, гормоны, *in vitro*, трансвагинальная аспирация ооцитов.

V. K. PESTIS¹, L. V. GOLUBETS¹, A. S. DESHKO¹, I. S. KYSSA¹, M. V. POPOV²

COW OOCYTE PICK-UP BY THE TRANSVAGINAL PUNCTURE OF FOLLICLES

¹Grodno State Agrarian University, Grodno, Belarus
ggaubio@mail.ru; ggau@ggau.by; ggaubio@mail.ru; deshkoas@mail.ru; semexbelarus@tut.by
²«Pochapovo», Pinsk, Belarus
maxim.popov10@mail.ru

The results of studying the influence of some factors on the efficiency of the cattle pick-up are presented in the article. It is established that the level of recoverability of the oocyte-cumulus complexes from the number of punctured follicles is 68.7%. The yield of oocytes per one aspiration is 2.7, including per one positive aspiration for extraction – 3.3. Most acceptable for aspiration is the 17G dia needle regardless of the vacuum level. The greatest number of aspirated follicles (6.2 and 8.0) and picked-up oocytes (4.0 to 5.5) is observed when for simulation the follicle-stimulating Pluset hormone is used at a dose of 750 I. E. with or without the use of the progestagen drug Crestar during the stimulation process.

Keywords: cattle, oocyte, hormones, *in vitro*, transvaginal ultrasound-guided oocyte retrieval.

Введение. В настоящее время благодаря последним достижениям в области биологии размножения открылись новые возможности интенсификации процессов воспроизведения высокоценных генотипов сельскохозяйственных животных. Установление того факта, что ооциты, извлеченные из фолликула и помещенные в соответствующие условия, возобновляют мейоз и созревают до стадии оплодотворения, а полученные после оплодотворения зародыши способны развиваться до предимплантационных стадий, послужило основой разработки технологии получения эмбрионов вне организма матери или *in vitro* [1–3]. Сегодня это один из наиболее динамично развивающихся и занимающих все более прочное положение биотехнологических методов интенсификации использования репродуктивного и генетического потенциала племенных животных.

Технология *in vitro* не только расширила рамки использования животных с выдающимися селекционными признаками, но и способна, в ближайшем будущем, стать если не альтернати-

вой, то сильным конкурентом обычной трансплантации эмбрионов, в отличие от которой может успешно использоваться независимо от физиологического и репродуктивного статуса донора [4–6]. Например, ооциты могут извлекаться до двух раз в неделю независимо от стадии полового цикла, их можно получать у стельных (до 3 месяцев) животных, животных с патологиями репродуктивного тракта (за исключением яичников), а также у животных, не отвечающих реакцией суперовуляции на гормональную обработку. Для получения ооцитов нет необходимости в гормональной стимуляции множественного роста фолликулов и что самое главное в перерасчете на месячную эмбриопродуктивность давать большее количество зародышей по сравнению с трансплантацией эмбрионов [7].

Получение компетентных к развитию ооцитов является одним из критических факторов, обуславливающих успех метода. На начальных этапах основным источником ооцитов были яичники, полученные после убоя животного на мясокомбинате, что уже само по себе являлось сдерживающим фактором широкого внедрения данной технологии в производство, поскольку ооциты у донора можно было получить только один раз после его убоя [8; 9].

Цель исследований – совершенствование приемов получения ооцитов при жизни животного для повышения интенсивности использования репродуктивного и генетического потенциала коров-доноров.

Материалы и методы исследования. Для решения поставленных задач в 2012 г. на базе биотехнологического центра по репродукции сельскохозяйственных животных УО «Гродненский государственный аграрный университет» и в учебно-практическом центре биотехнологий ОАО «Почапovo» Пинского района Брестской области была проведена серия опытов.

В качестве доноров ооцит-кумулюсных комплексов (ОКК) использовались коровы-доноры живой массой 650–750 кг в возрасте от 4 до 8 лет с удоем по наивысшей лактации 10–12,5 тыс. кг молока жирностью 3,8 % и более в лютеиновую и фолликулярную фазы полового цикла.

Пункция фолликулов проводилась с использованием ультразвуковой системы Aloka SSD 500, включающей в себя ультразвуковой сканер Aloka Prosound 2, ультразвуковой излучатель с частотой 7,5 MHz, вакуумную помпу Craft suction unit, держатель ультразвукового излучателя, иглы длиной 55 см и диаметром 17G (1,473 мм), 18G (1,27 мм) и 20G (0,91 мм). Величина вакуума составляла 70, 80, 90, и 100 mmHg. Для стимуляции яичников использовали фолликулостимулирующий гормон «Плюсет» в дозах 500, 750 и 1000 И. Е. как без, так и в сочетании с прогестагеновым препаратом Crestar. В качестве промывной жидкости использовали фосфатно-солевой буфер Дюльбекко с добавлением 100 ед/мл гентамицина и 1 % BSA. Локализацию ооцит-кумулюсных комплексов проводили с помощью эмбрионального фильтра «EMCON», поиск и оценку качества полученных ооцитов осуществляли под микроскопом «Olympus» при 16- и 90-кратном увеличении соответственно. Дозревание ооцитов, капацитация спермы, оплодотворение и культивирование ранних зародышей проходило по ранее разработанным нами методикам с некоторыми модификациями. В качестве основной среды созревания использовалась TCM-199 с добавлением 10 мкг/мл ФСГ, 5 мкг/мл эстрадиола и 5 мкг/мл ЛН, а также 5 %-ной эстральной сыворотки. Капацитацию спермы проводили в среде SpermTalp, оплодотворение в среде FertTalp. Совместное инкубирование продолжалось в течение 18–20 ч. Культивирование ранних зародышей проходило на монослое клеток кумулюса в течение 7–9 дней. Качество ооцит-кумулюсных комплексов оценивалось по 4-балльной шкале. При этом основным критерием являлось наличие кумулюса и его качество. Ооциты отличного качества имели более трех слоев кумулюса, хорошего – 2–3 слоя, удовлетворительного – 1 слой кумулюса или его фрагменты на отдельных участках зоны пеллюцида. Неудовлетворительные ооциты – это ооциты без кумулюса.

Полученные результаты исследований были обработаны биометрически с использованием компьютерной программы Microsoft Excel. В работе приняты следующие обозначения уровня P : * – $P < 0,05$; ** – $P < 0,01$; *** – $P < 0,001$.

Результаты и их обсуждение. Диаметр иглы и величина вакуума – одни из важнейших факторов, влияющих на выход ооцитов и их качество. В своих исследованиях мы использовали иглы диаметром 17G (1,473 мм), 18G (1,27 мм) и 20G (0,91 мм) при величине вакуума 70, 80, 90, и 100 mmHg. Как показывает анализ данных, приведенных в табл. 1, при использовании иглы диаметром 20G

количество жизнеспособных ооцитов снижалось по мере увеличения вакуума с 84,3 % при величине вакуума 80 mmHg до 79,7 % при величине вакуума 100 mmHg, при этом количество отличных снижалось с 26,3 до 8,7 %, а хороших с 31,6 до 26,1 %, в то время как количество удовлетворительных и нежизнеспособных увеличивалось с 26,3 до 39,1 % и с 15,8 до 26,1 %. При диаметре иглы 18G количество жизнеспособных ооцит-кумулясных комплексов увеличивалось по сравнению с использованием иглы диаметром 20G на 11,4; 15,2; и 18,9 п. п. при вакууме 70, 90 и 100 mmHg соответственно.

Т а б л и ц а 1. Влияние диаметра иглы и величины вакуума на эффективность аспирации ооцитов

Диаметр иглы, G	Показатель	Величина вакуума, mmHg			
		70	80	90	100
20	Количество аспираций	6	7	6	6
	Аспирировано фолликулов	30	31	29	35
	Получено ооцитов	17	19	20	23
	в т. ч. отличных, n/%	4/23,5	5/26,3	3/15,0	2/8,7
	хороших, n/%	5/29,4	6/31,6	4/20,0	6/26,1
	удовлетворительных, n/%	5/29,4	5/26,3	9/45,0	9/39,1
	Итого: пригодных, n/%	14/82,3	16/84,2	16/80,0	17/73,9
непригодных, n/%	3/17,6	3/15,8	4/20,0	6/26,1	
18	Количество аспираций	6	6	7	8
	Аспирировано фолликулов	27	33	29	35
	Получено ооцитов	16	21	21	28
	в т. ч. отличных, n/%	4/25,0	6/28,6	5/23,8	5/17,8
	хороших, n/%	5/31,2	7/33,3	6/28,6	9/32,1
	удовлетворительных, n/%	6/37,5	5/23,8	9/42,8	12/42,8
	Итого: пригодных, n/%	15/93,7	18/85,7	20/95,2	26/92,8
непригодных, n/%	1/6,2	3/14,3	1/4,8	2/7,1	
17	Количество аспираций	7	5	7	7
	Аспирировано фолликулов	31	30	31	34
	Получено ооцитов	15	17	23	27
	в т. ч. отличных, n/%	4/26,7	5/29,4	7/30,4	8/29,6
	хороших, n/%	6/40,0	7/41,2	9/39,1	10/37,0
	удовлетворительных, n/%	3/20,0	3/17,6	5/21,7	7/25,9
	Итого: пригодных, n/%	13/86,7	15/88,2	21/91,3	25/92,6
непригодных, n/%	2/13,3	2/11,8	2/8,7	2/7,4	

Выход ооцитов отличного качества увеличивался на 8,8 п. п. при величине вакуума 90 mmHg и на 9,1 п. п. при величине вакуума 100 mmHg. Выход ооцитов хорошего качества увеличивался на 8,6 и 6,0 п. п. при вакууме 90 и 100 mmHg соответственно. По выходу удовлетворительных какой-либо закономерности не отмечено, а выход нежизнеспособных клеток сокращался на 11,4–19,0 п. п. по всем позициям за исключением величины вакуума 80 mmHg. Что касается использования при аспирации ооцитов иглы диаметром 17G, то здесь следует отметить то, что выход жизнеспособных клеток увеличивался с 86,7 % при вакууме 70 mmHg до 92,6 % при вакууме 100 mmHg. По выходу отличных, хороших и удовлетворительных каких-либо определенных закономерностей не отмечено. Количество непригодных ооцитов уменьшалось с 13,3 % при вакууме 70 mmHg до 7,4 % при вакууме 100 mmHg. При вакууме 70 mmHg и использовании иглы диаметром 17G выход непригодных ооцитов находился на уровне использования иглы диаметром 20G. При вакууме 90 и 100 mmHg на уровне результатов при использовании иглы диаметром 18G. Что касается вопроса влияния диаметра иглы в целом, то при использовании иглы диаметром 20G выход жизнеспособных ооцитов снижался на 10,5–12,0 п. п. Что касается вакуума, не зависимо от диаметра иглы, выход жизнеспособных клеток находился примерно на одном уровне и колебался в пределах 85,9–89,1 %.

Таким образом, наиболее приемлемой для аспирации является игла диаметром 17G независимо от уровня вакуума. При ее использовании выход жизнеспособных ооцитов с хорошим и отличным качеством превышал аналогичный показатель при использовании игл диаметром 18G и 20G на 13,7 и 24,0 п. п. соответственно.

Как видно из табл. 2, не из всех аспирированных фолликулов можно получить ооциты. Так, из 375 фолликулов получено всего 247 ооцитов, что в итоге составило 65,9 %.

В связи с вышесказанным с целью выявления влияния системы игла–трубка на извлекаемость ооцитов, мы провели дополнительный опыт, в котором участвовали две группы клеток. В опытную входили ооциты, заведомо подсчитанные и помещенные в пробирку Ependorf, из которой и проводилась их аспирация. Во вторую, контрольную, входили ооциты, полученные при визуальном контроле процесса аспирации фолликулов, имеющих на яичниках, доставленных с мясокомбината.

Как показывает анализ данных табл. 2, хотя потери клеток и сокращались значительно, в первом случае (опытная группа) они составили 8,3 %, а во втором (контрольная) – 16,5 %, но тем не менее имели место, что говорит о неизбежности их потерь при трансвагинальной аспирации по пути игла–трубка–пробирка.

Т а б л и ц а 2. Влияние аспирации на потери ооцитов в системе ТАО

Группа ооцитов	Показатель			
	Аспирировано фолликулов, n	Получено ооцитов, n/%	Аспирировано ооцитов, n	Получено ооцитов, n/%
Контроль-1	375	247/65,9	–	–
Контроль-2	121	101/83,5	–	–
Опыт	–	–	121	111/91,7

По данным ряда исследователей отличительной особенностью ооцитов, полученных путем трансвагинальной аспирации, является то, что, во-первых, их количество ограничено, а во-вторых – отсутствие, за редким исключением, многослойного кумулюса [10–12]. Эти данные подтверждаются и нашими исследованиями.

В табл. 3 показан опыт получения ооцитов из яичников животных, убитых на мясокомбинате (контроль, $n = 50$), и путем аспирации с использованием ультразвуковой системы Aloka SSD 500 (опыт, $n = 50$).

Т а б л и ц а 3. Влияние аспирации на качество ооцитов

Группа животных	Использовано яичников	Получено ооцитов, всего	В том числе n/%			
			отличных	хороших	удовлетв.	неудовлетв.
Ооциты из яичников после убоя животного (контроль)	50	357	127/35,6	178/49,8	135/37,8	52/14,6
Ооциты, полученные путем аспирации (опыт)	50	177	39/22,0	70/39,7	34/19,2	34/19,2

При изучении морфофункциональных особенностей клеток было установлено, что в опытной группе 22 % ооцит-кумулюсных комплексов имели многослойный, плотный кумулюс, темную мелкозернистую, гомогенную, равномерно заполняющую периветелиновое пространство ооплазму и имели отличное качество; 39,7 % были отнесены к хорошему качеству, т. е. имели многослойный, плотный или рыхлый кумулюс, темную мелкозернистую, но с отдельными участками фрагментации ооплазму; 19,2 % ооцитов были отнесены к удовлетворительному качеству, поскольку их кумулюс насчитывал менее трех слоев клеток, в некоторых случаях был частично отслоившийся от зоны пеллюцида, имел рыхлую консистенцию, ооплазма имела участки гранулярной конденсации, неравномерно заполняла периветелиновое пространство и 19,2 % не имели кумулюсных клеток (так называемые голые ооциты) и были отнесены к неудовлетворительному качеству.

Таким образом, при трансвагинальной аспирации выход ооцитов отличного качества по сравнению с контролем снижался на 13,6 п. п., хорошего на 10,1 п. п., удовлетворительного на 18,6 п. п. Количество неудовлетворительных ооцит-кумулюсных комплексов увеличивалось на 4,6 п. п.

Еще одним фактором, способным оказать влияние на эффективность аспирации ооцитов, является фаза полового цикла. Как показывает анализ данных, приведенных в табл. 4, количество аспирированных фолликулов на донора, находящегося в фолликулярной фазе, превышало аналогичный показатель доноров в лютеиновой фазе на 41,7 %, а выход ооцитов на одну аспирацию в 1,7 раза.

Т а б л и ц а 4. Влияние фазы полового цикла на эффективность получения ооцитов

Группа животных	Количество аспираций	Аспирировано фолликулов		Получено ооцитов	
		всего	на аспирацию	всего	на аспирацию
Лютеиновая фаза	17	82	4,8 ± 0,37	43/52,4	2,5 ± 0,48
Фолликулярная фаза	17	115	6,8 ± 0,50***	73/63,4	4,3 ± 0,56*

Одним из наиболее дискуссионных вопросов трансвагинальной системы получения ооцитов является вопрос стимуляции яичников перед аспирацией. По данной проблеме имеются разные мнения [13–15].

Что касается наших исследований, результаты которых представлены в табл. 5, наибольшее количество аспирированных фолликулов (6,2 и 8,0) и полученных ооцитов (4,0 и 5,5) отмечено при использовании для стимуляции фолликулостимулирующего гормона Плюсет в дозе 750 И. Е. как без, так и с использованием в схеме стимуляции прогестагенного препарата Crestar. В контрольной группе данные показатели составили 4,5 и 2,3 соответственно.

Т а б л и ц а 5. Влияние гормональной стимуляции на эффективность аспирации ооцитов

Группа животных		Кол-во аспираций	Аспирировано фолликулов		Получено ооцитов	
			всего	на аспирацию	всего	на аспирацию
Контрольная		17	77	4,5 ± 0,31	40/51,9	2,3 ± 0,36
Стимуляция: Плюсет, И. Е. (опытная 1)	500	17	79	4,6 ± 0,37	44/55,7	2,6 ± 0,46
	750	17	106	6,2 ± 0,41**	69/65,1	4,0 ± 0,44**
	1000	17	95	5,6 ± 0,38	55/57,8	3,2 ± 0,41
Стимуляция: Плюсет, И. Е. + Crestar (опытная 2)	500	17	75	4,4 ± 0,26	40/53,3	2,3 ± 0,31
	750	17	136	8,0 ± 0,48***	93/68,4	5,5 ± 0,41**
	1000	17	99	5,8 ± 0,29	59/59,6	3,5 ± 0,34

Закключение. Впервые в Республике Беларусь начаты исследования по разработке метода получения эмбрионов крупного рогатого скота *in vitro* в системе трансвагинальной аспирации ооцитов, открывающие новые перспективы и расширяющие возможности технологии *in vitro* в рамках ускоренного создания и качественного обновления племенных стад.

По результатам исследований установлено, что:

Уровень извлекаемости ооцит-кумулюсных комплексов от числа проаспирированных фолликулов составляет 68,7 %. Выход ооцитов на одну аспирацию – 2,7, в том числе на одну положительную по извлечению – 3,3.

Выход ооцитов отличного качества колебался в пределах 19–22 %, хороших – 38,0–39,5 %, удовлетворительных – 18,7–19,2 %, нежизнеспособных – 19,2–23,9 %.

Наиболее приемлемой для аспирации является игла диаметром 17G независимо от уровня вакуума. При ее использовании выход жизнеспособных ооцитов с хорошим и отличным качеством превышал аналогичный показатель при использовании игл диаметром 18G и 20G на 13,7 и 24,0 % соответственно.

При трансвагинальной аспирации выход ооцитов отличного качества по сравнению с контролем снижался на 13,6 п. п., хорошего на 10,1 п. п., удовлетворительного на 18,6 п. п. Количество неудовлетворительных ооцит-кумулюсных комплексов увеличивалось на 4,6 п. п.

Количество аспирированных фолликулов у доноров, находящихся в фолликулярной фазе, превышало аналогичный показатель доноров в лютеиновой фазе на 41,7 %, а выход ооцитов на одну аспирацию в 1,7 раза.

Наибольшее количество аспирированных фолликулов (6,2 и 8,0) и полученных ооцитов (4,0 и 5,5) отмечено при использовании для стимуляции фолликулостимулирующего гормона Плюсет в дозе 750 И. Е. как без, так и с использованием в схеме стимуляции прогестагенного препарата Crestar.

Список использованной литературы

1. Transvaginal ultrasound guided follicular aspiration of bovine oocytes / M. C. Pieterse [et al.] // *Theriogenology*. – 1991. – Vol. 35. – P. 19–24.
2. Effects of aspiration vacuum and needle diameter on cumulus oocyte complex morphology and developmental capacity of bovine oocytes / P. Bols [et al.] // *Theriogenology*. – 1996. – Vol. 45. – P. 1001–1014.
3. Bols, P. Gebruik van de transvaginale Ovum Pick-Up (OPU) techniek : geboorte van de eerste OPU kalveren in België. (Use of transvaginal oocyte pick-up: first OPU calves born in Belgium) / P. Bols, A. Soom Van, A. de Kruif // *Vlaams Diergeneeskundig Tijdschrift*. – 1996. – Vol. 65. – P. 86–91.
4. Potential use of Ovum Pick-Up for embryo production and breeding in cattle / T. Kruip [et al.] // *Theriogenology*. – 1994. – Vol. 42. – P. 675–683.
5. Boni, R. Impact of Ovum Pick-Up (OPU) technique for research and animal breeding / R. Boni, L. Zicarelli, T. Kruip // *Reproduction and Animal Breeding: Advances and Strategy*. – Amsterdam, 1995. – P. 211–221.
6. Follicular dynamics, repeatability and predictability of follicular recruitment in cows submitted to repeated follicular puncture / R. Boni [et al.] // *Theriogenology*. – 1997. – Vol. 48. – P. 277–289.
7. Production, freezing and transfer of bovine IVF embryos and subsequent calving result / J. F. Hasler [et al.] // *Theriogenology*. – 1995. – Vol. 43. – P. 141–152.
8. Effect of follicle size on bovine oocyte quality and developmental competence following maturation and culture *in vitro* / P. Lonergan [et al.] // *Mol. Reprod. Dev.* – 1994. – Vol. 37. – P. 48–53.
9. Effect of the frequency of ovum pick-up intervals on follicle number, oocyte recovery and embryo production rates in cattle / K. Imai [et al.] // *Theriogenology*. – 2000. – Vol. 53. – P. 359.
10. Repeated transvaginal ultrasound-guided ovum pick-up in ECG-treated cows / M. C. Pieterse [et al.] // *Theriogenology*. – 1992. – Vol. 37. – P. 273.
11. Stubbings, R. B. Effect of ultrasonically-guided follicle aspiration on estrous cycle and follicular dynamics in Holstein cows / R. B. Stubbings, J. S. Walton // *Theriogenology*. – 1995. – Vol. 43. – P. 705–712.
12. Factors affecting recovery and quality of oocytes for bovine embryo production *in vitro* using ovum pick-up technology / F. A. Ward [et al.] // *Theriogenology*. – 2000. – Vol. 54. – P. 433–446.
13. De Ruigh, L. The effect of FSH stimulation prior to ovum pick-up on oocyte and embryo yield / L. De Ruigh, E. Mullaart, A. M. van Wagtenonck-de Leeuw // *Theriogenology*. – 2000. – Vol. 53. – P. 349.
14. Gonadotropin stimulation of cattle donors at estrus for transvaginal oocyte collection / J. B. Paul [et al.] // *Theriogenology*. – 1995. – Vol. 43. – P. 294.
15. Van Soom, A. Improved results in IVF-treatment of sterility patients by careful selection of bulls and by stimulation of cows with FSH before slaughter / A. Van Soom, P. E. J. Bols, A. de Kruif // *Reprod. Dom. Anim.* – 1995. – Suppl. 3. – P. 67.

Поступило в редакцию 27.07.2015