

# ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

---

МИНСК. БЕЛОРУССКАЯ НАУКА. 2017. ТОМ 61. № 4

---

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

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

Главный редактор

**Владимир Григорьевич Гусаков**

Председатель Президиума Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия

**С. А. Чижик**

первый заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
(заместитель главного редактора)

**С. Я. Клини**

заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
(заместитель главного редактора)

**А. В. Кильчевский**

главный ученый секретарь Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
(заместитель главного редактора)

**Т. П. Петрович**

(ведущий редактор журнала)

**И. М. Богдевич** – Институт почвоведения и агрохимии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**П. А. Витязь** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**И. Д. Волотовский** – Институт биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Беларусь

**И. В. Гайшун** – Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**С. В. Гапоненко** – Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований, Минск, Беларусь

**А. Е. Дайнеко** – Институт мясо-молочной промышленности Научно-практического центра  
Национальной академии наук Беларуси по продовольствию, Минск, Беларусь

**И. В. Залуцкий** – Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**О. А. Ивашкевич** – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**Н. А. Изобов** – Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**Н. С. Казак** – Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**А. А. Коваленя** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**Ф. Ф. Комаров** – Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

**И. В. Котляров** – Институт социологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**В. А. Лабунов** – Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

**А. П. Ласковнев** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

- О. Н. Левко** – Институт истории Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**А. И. Лесникович** – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
**В. Ф. Логинов** – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**А. А. Махнач** – Научно-производственный центр по геологии, Минск, Беларусь  
**А. А. Михалевич** – Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**М. Е. Никифоров** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. А. Орлович** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**О. Г. Пенязков** – Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**Ю. М. Плескачевский** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Беларусь  
**Н. С. Сердюченко** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**А. Ф. Смянович** – Республиканский научно-практический центр неврологии и нейрохирургии, Минск, Беларусь  
**Л. М. Томильчик** – Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**С. А. Усанов** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**Л. В. Хотылева** – Институт генетики и цитологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. А. Хрипач** – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**И. П. Шейко** – Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по животноводству, Жодино, Беларусь

Р е д а к ц и о н н ы й с о в е т

- Ж. И. Алферов** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
**К. П. Валуцкас** – Национальный институт рака, Вильнюс, Литва  
**С. Воденичаров** – Болгарская академия наук, София, Болгария  
**И. М. Дунин** – Всероссийский научно-исследовательский институт племенного дела Министерства сельского хозяйства Российской Федерации, Лесные Поляны, Россия  
**Н. Желев** – Медицинский биотехнологический центр молекулярной и клеточной технологии Абергейского университета, Данди, Шотландия  
**Н. Н. Казанский** – Институт лингвистических исследований Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
**А. Карклинш** – Институт почвоведения и растениеводства Латвийского сельскохозяйственного университета в Елгаве, Елгава, Латвия  
**С. П. Карпов** – Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия  
**М. Ларссон** – Университетский центр Алба Нова Стокгольмского университета, Стокгольм, Швеция  
**А. Г. Наумовец** – Национальная академия наук Украины, Киев, Украина  
**И. Д. Рашаль** – Институт биологии Латвийского университета, Рига, Латвия  
**В. А. Садовничий** – Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия  
**А. Г. Тарарико** – Национальная академия аграрных наук Украины, Киев, Украина  
**Л. Трипольская** – Литовский центр аграрных и лесных наук, Вильнюс, Литва  
**Тьяу Ван Минь** – Вьетнамская академия наук и технологий, Ханой, Вьетнам  
**А. Цайлингер** – Институт квантовой оптики и квантовой информатики Австрийской академии наук, Вена, Австрия  
**В. Ф. Чехун** – Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиологии имени Р. Е. Кавецкого Национальной академии наук Украины, Киев, Украина  
**Чжао Лян** – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

*Адрес редакции:*

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

---

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2017. Т. 61, № 4

*Выходит на русском, белорусском и английском языках*

---

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

Сдано в набор 08.08.2017. Выпуск в свет 29.08.2017. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 154 экз. Заказ 153.

Цена: индивидуальная подписка – 10,34 руб.; ведомственная подписка – 25,29 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, 2017

# DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

---

MINSK. BELARUSKAYA NAVUKA. 2017. Vol. 61. No. 4

---

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

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

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

E d i t o r - i n - C h i e f

**Vladimir Grigorievich Gusakov**

Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l B o a r d

**Sergey A. Chizhik**

First Vice Chairman of the Presidium of the National Academy, Minsk, Belarus  
of Sciences of Belarus (*Associate Editor-in-Chief*)

**Sergey Ya. Kilin**

Vice Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
(*Associate Editor-in-Chief*)

**Aleksandr V. Kilchevsky**

Chief Scientific Secretary of the National Academy  
of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus (*Associate Editor-in-Chief*)

**Tatiana P. Petrovich**

(*Lead editor*)

**Iosiph M. Bogdevich** – Institute for Soil Science and Agrochemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Alexey Ye. Daineko** – Institute for Meat and Dairy Industry of the Scientific  
and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Ivan V. Gaishun** – Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Sergey V. Gaponenko** – Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, Minsk, Belarus

**Oleg A. Ivashkevich** – Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Nikolai A. Izobov** – Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Nikolai S. Kazak** – B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Lubov V. Khotyleva** – Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Vladimir A. Khripach** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Fadei F. Komarov** – A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Igor V. Kotlyarov** – Institute of Sociology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Aleksandr A. Kovalenya** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Vladimir A. Labunov** – Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

**Aleksandr P. Laskovnev** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Anatoly I. Lesnikovich** – Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Olga N. Levko** – Institute of History of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**Vladimir F. Loginov** – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Anatoly A. Makhnach** – Scientific and Practical Center on Geology, Minsk, Belarus  
**Aleksandr A. Mikhalevich** – Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Mikhail Ye. Nikiforov** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Valentine A. Orlovich** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Oleg G. Penyazkov** – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Yury M. Pleskachevsky** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus  
**Nikolai S. Serduchenko** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Ivan P. Sheiko** – Scientific and Practical Center for Animal Breeding, Zhodino, Belarus  
**Arnold F. Smeyanovich** – Republican Scientific and Practical Center of Neurology and Neurosurgery, Minsk, Belarus  
**Lev M. Tomilchik** – B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Sergey A. Usanov** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Petr A. Vitiaz** – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Igor D. Volotovskii** – Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Iosiph V. Zalutsky** – Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

#### Editorial Council

**Zhores Alferov** – Saint Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia  
**Chau Van Minh** – Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam  
**Vasily F. Chekhun** – Kavetsky Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiology of the National Academy of Sciences, Kiev, Ukraine  
**Ivan M. Dunin** – All-Russian Scientific Research Institute of Breeding of the Ministry of Agriculture Economy of the Russian Federation, Lesnye Poliany, Russia  
**Aldis Karklinsh** – Institute of Soil Science and Plant of the Latvia University of Agriculture in Elgava, Jelgava, Latvia  
**Sergey P. Karpov** – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
**Nikolai N. Kazansky** – Institute for Linguistic Studies of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia  
**Mats Larsson** – Alba Nova University Center of the University of Stockholm, Stockholm, Sweden  
**Anton G. Naumovets** – National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine  
**Isaak D. Rashal** – Institute of Biology of the University of Latvia, Riga, Latvia  
**Viktor A. Sadovnichiy** – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
**Aleksandr G. Tarariko** – National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine  
**Ludmila Tripolskaya** – Lithuanian Centre of Agricultural and Forest Sciences, Vilnius, Lithuania  
**Konstantinas P. Valuckas** – National Cancer Institute, Vilnius, Lithuania  
**Stefan Vodenicharov** – Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria  
**Anton Zeilinger** – Institute for Quantum Optics and Quantum Information of the Austrian Academy of Sciences, Vienna, Austria  
**Zhao Liang** – Henan Academy of Sciences, Henan, China  
**Nikolai Zhelev** – Medical Biotechnology Center of Molecular and Cellular Technology of the Abertay University, Dundee, Scotland

*Address of the Editorial Office:*

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

---

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS. 2017. VOL. 61. No. 4

*Printed in Russian, Belarusian and English languages*

---

Editor T. P. Petrovich  
Computer Imposition N. I. Kashuba

Sent for press 08.08.2017. Output 29.08.2017. Format 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Offset paper.  
Digital press. Printed sheets 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 154 copies. Order 153.  
Price: individual subscription – 10,34 BYN, departmental subscription – 25,29 BYN.

Publisher and printing execution:

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

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka".  
Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2017

ISSN 1561-8323 (print)

**СОДЕРЖАНИЕ****МАТЕМАТИКА**

<b>Матус П. П., Хиену Л. М.</b> Монотонные разностные схемы на неравномерных сетках для двумерного квазилинейного параболического уравнения конвекции–диффузии .....	7
<b>Берник В. И., Жур М. А.</b> Алгебраические числа во множествах действительных и комплексных чисел малой меры Лебега .....	14
<b>Можей Н. П.</b> Трехмерные нередуктивные однородные пространства неразрешимых групп Ли .....	20

**ИНФОРМАТИКА**

<b>Чернявский А. Ф., Коляда А. А.</b> Преобразование кода модулярной системы счисления в обобщенный позиционный код .....	26
---	----

**ФИЗИКА**

<b>Белый В. Н., Агабеков В. Е., Казак Н. С., Курилкина С. Н., Соломянский А. Е., Куликовская В. И.</b> Формирование и свойства новых типов металл-диэлектрических наноструктур для создания оптических метаматериалов .....	31
<b>Сергеенко М. Н.</b> Релятивистская модель мезонов с координатно-зависимой массой кварков .....	39
<b>Баран А. В., Кудряшов В. В.</b> Туннелирование через гладкий параболический двойной барьер (на англ. яз.).....	46
<b>Поклонский Н. А., Ковалев А. И., Вырко С. А.</b> Низкочастотная электроемкость полупроводникового диода с прыжковой электропроводностью по трехзарядным дефектам .....	52

**ХИМИЯ**

<b>Литвинко Н. М., Скоростецкая Л. А., Герловский Д. О.</b> Фосфолипаза $A_2 IB$ – новый индикатор оценки про-антиоксидантного статуса организма .....	60
<b>Давлюд Д. Н., Воробьева Е. В., Лаевская Е. В., Крутько Н. П., Воробьев П. Д., Чередниченко Д. В.</b> Реологические свойства и концентрационные переходы в водно-солевых растворах полиакриламида и анионных (со)полимеров акриламида .....	69
<b>Поткин В. И., Клецков А. В., Петкевич С. К., Колесник И. А., Зубков Ф. И., Квятковская Е. А., Борисова К. К., Попов А. В., Розенцвейг И. Б.</b> Синтез функционально замещенных производных пиримидина на основе (E)-3-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-она .....	77

**БИОЛОГИЯ**

<b>Сапунова Л. И., Лобанок А. Г., Тамкович И. О., Костеневич А. А.</b> Сравнительная кинетическая характеристика роста штаммов <i>Arthrobacter sulfonivorans</i> и синтеза внеклеточной бета-галактозидазы .....	83
<b>Булатовский А. Б., Квач С. В., Ерошевская Л. А., Зинченко А. И.</b> Создание штамма-продуцента химерного белка, состоящего из человеческого аннексина и бактериальной аденозиндезаминазы .....	89

**ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

<b>Журавков М. А., Леоненко Д. В., Плескачевский Ю. М., Старовойтов Э. И.</b> Термосиловой изгиб трехслойной балки со сжимаемым наполнителем .....	96
<b>Кашевский Б. Э., Жолудь А. М., Кашевский С. Б.</b> Магнитофорез и особенности кислородного обмена в разбавленной суспензии эритроцитов .....	103
<b>Песецкий С. С., Шевченко В. В., Дубровский В. В., Коваль В. Н.</b> Межфазные взаимодействия и механические свойства стеклоармированных смесей полиэтилентерефталата с полиэфирным термоэластопластом....	110

**АГРАРНЫЕ НАУКИ**

<b>Шейко Р. И.</b> Повышение продуктивных качеств сельскохозяйственных животных на основе использования биотехнологических приемов и методов .....	119
--	-----

## CONTENTS

### MATHEMATICS

<b>Matus P. P., Le Minh Hieu.</b> Monotone difference schemes on non-uniform grids for 2D quasi-linear parabolic convection–diffusion equation.....	7
<b>Bernik V. I., Zhur M. A.</b> Algebraic numbers in sets of real and complex numbers of small Lebesgue measure.....	14
<b>Mozhey N. P.</b> Three-dimensional non-reductive homogeneous spaces of unsolvable Lie groups .....	20

### INFORMATICS

<b>Chernyavsky A. F., Kolyada A. A.</b> Conversion of a modular number system code into a generalized position code .....	26
---	----

### PHYSICS

<b>Belyi V. N., Agabekov V. E., Kazak N. S., Kurilkina S. N., Salamianski A. E., Kulikouskaya V. I.</b> Formation and properties of new types of metal-dielectric nanostructures for creation of optical metamaterials.....	31
<b>Sergeenko M. N.</b> Relativistic model of mesons with the coordinate-dependent quark mass.....	39
<b>Baran A. V., Kudryashov V. V.</b> Tunneling through a smooth parabolic double barrier .....	46
<b>Poklonski N. A., Kovalev A. I., Vyrko S. A.</b> Low-frequency electrical capacitance of semiconductor diode with hopping conductivity via triple-charged defects .....	52

### CHEMISTRY

<b>Litvinko N. M., Skorostetskaya L. A., Gerlovsky D. O.</b> Phospholipase $A_2$ <i>IB</i> – a new indicator for estimation of the pro-antioxidant status of the organism .....	60
<b>Davyud D. N., Vorobieva E. V., Layeuskaya E. V., Krutko N. P., Vorobiev P. D., Cherednichenko D. V.</b> Rheological properties and concentration cross-overs of polyacrylamide and anionic (co)polymers of acrylamide in aqueous-salt solutions.....	69
<b>Potkin V. I., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Kolesnik I. A., Zubkov F. I., Kvyatkovskaya E. A., Borisova K. K., Popov A. V., Rozentsveig I. B.</b> Synthesis of functionally substituted pyrimidine derivatives based on ( <i>E</i> )-3-(4,5-dichloroiso-thiazol-3-yl)-1-ferrocenylprop-2-en-1-one.....	77

### BIOLOGY

<b>Sapunova L. I., Lobanok A. G., Tamkovich I. A., Kastsianevich A. A.</b> Comparative kinetic characteristic of the <i>Arthrobacter sulfonivorans</i> strain growth and the extracellular beta-galactosidase synthesis.....	83
<b>Bulatovski A. B., Kvach S. V., Eroshevskaya L. A., Zinchenko A. I.</b> Construction of strain-producer of chemeric protein containing human annexin and bacterial adenosine deaminase .....	89

### TECHNICAL SCIENCES

<b>Zhuravkov M. A., Leonenko D. V., Pleskachevsky Yu. M., Starovoitov E. I.</b> Deformation of a three-layer bar with a compressible filler in the neutron flux .....	96
<b>Kashevsky B. E., Zholud A. M., Kashevsky S. B.</b> Magnitophoresis and oxygen exchange in dilute suspension of erythrocytes.....	103
<b>Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovski V. V., Koval V. N.</b> Interphase interactions and mechanical properties of glass fiber reinforced blends of polyethylene terephthalate with thermoplastic polyester elastomer .....	110

### AGRARIAN SCIENCES

<b>Sheyko R. I.</b> Increase of productive qualities of agricultural animals using biotechnological techniques and methods.....	119
---	-----

ISSN 1561-8323 (print)

**МАТЕМАТИКА**  
**MATHEMATICS**

УДК 519.63

Поступило в редакцию 26.06.2017  
Received 26.06.2017**П. П. Матус<sup>1</sup>, Л. М. Хиеу<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь;  
Католический университет Люблина, Люблин, Польша*<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь***МОНОТОННЫЕ РАЗНОСТНЫЕ СХЕМЫ НА НЕРАВНОМЕРНЫХ СЕТКАХ  
ДЛЯ ДВУМЕРНОГО КВАЗИЛИНЕЙНОГО ПАРАБОЛИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ  
КОНВЕКЦИИ–ДИФФУЗИИ***(Представлено академиком И. В. Гайшуном)*

**Аннотация.** Настоящая работа посвящена построению монотонных разностных схем второго порядка локальной аппроксимации на неравномерных сетках по пространству для двумерного квазилинейного параболического уравнения конвекции–диффузии. Устанавливаются двусторонние оценки разностного решения и доказана важная априорная оценка в равномерной норме  $C$ .

**Ключевые слова:** неравномерная сетка, принцип максимума, принцип регуляризации, монотонная разностная схема, уравнение конвекции–диффузии

**Для цитирования:** Матус, П. П. Монотонные разностные схемы на неравномерных сетках для двумерного квазилинейного параболического уравнения конвекции–диффузии / П. П. Матус, Л. М. Хиеу // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 7–13.

**Piotr P. Matus<sup>1</sup>, Le Minh Hieu<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus;  
John Paul II Catholic University of Lublin, Lublin, Poland*<sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus***MONOTONE DIFFERENCE SCHEMES ON NON-UNIFORM GRIDS FOR 2D QUASI-LINEAR PARABOLIC  
CONVECTION–DIFFUSION EQUATION***(Communicated by Academician Ivan V. Gaishun)*

**Abstract.** The present paper is devoted to the construction of monotone difference second-order schemes for local approximation on non-uniform grids in space for 2D quasi-linear parabolic convection–diffusion equation. Two-sided estimates of the difference solution are found and an important a priori estimate in a uniform norm  $C$  is proved.

**Keywords:** non-uniform grid, maximum principle, regularization principle, monotone difference scheme, convection-diffusion equation

**For citation:** Matus P. P., Le Minh Hieu. Monotone difference schemes on non-uniform grids for 2D quasilinear parabolic convection–diffusion equation. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 7–13 (in Russian).

**Введение.** В теории разностных схем [1; 2] принцип максимума применяется для исследования устойчивости и сходимости разностного решения в равномерной норме. Вычислительные методы, удовлетворяющие принципу максимума, принято называть монотонными [1; 2]. Моно-

тонные схемы играют важную роль в вычислительной практике. Они позволяют получать численное решение без осцилляций даже в случае негладких решений [3].

При построении монотонных разностных схем желательно сохранить второй порядок аппроксимации по пространственной переменной. Такие схемы построены для параболических и гиперболических уравнений с наличием младших производных. Например, в [1; 2] приводится неконсервативная схема второго порядка аппроксимации для линейных параболических уравнений общего вида на равномерных сетках. В случае неравномерных сеток для стационарных и нестационарных задач с переменными коэффициентами без младших производных в [4] получена схема, для которой выполняется принцип максимума без ограничений на соотношения коэффициентов и шагов пространственной сетки (безусловная монотонность для стационарных уравнений). В [5] построены экономичные безусловно монотонные схемы второго порядка аппроксимации на неравномерной сетке для нестационарных многомерных задач конвекции–диффузии.

Настоящая работа посвящена построению монотонных разностных схем второго порядка локальной аппроксимации на неравномерных сетках по пространству для двумерного квазилинейного параболического уравнения конвекции–диффузии. Построение таких схем основано на применении специального дифференциального тождества и принципа регуляризации [1; 2; 5]. Устанавливаются двусторонние оценки разностного решения и доказана важная априорная оценка в равномерной норме  $C$ .

**Вспомогательные результаты.** Пусть  $\Omega_h$  – конечное множество узлов (сетка) в некоторой ограниченной области  $n$ -мерного евклидова пространства,  $x \in \Omega_h$  – точка сетки  $\Omega_h$ . Рассмотрим уравнение

$$A(x)y(x) = \sum_{\xi \in \mathcal{M}'(x)} B(x, \xi)y(\xi) + F(x), \quad x \in \Omega_h, \quad (1)$$

называемое канонической формой записи разностной схемы. Здесь  $\mathcal{M}'(x) = \mathcal{M}(x) \setminus x$ ,  $\mathcal{M}(x)$  – шаблон схемы. Будем предполагать выполнение обычных условий положительности коэффициентов

$$A(x) > 0, \quad B(x, \xi) > 0 \quad \text{для всех} \quad \xi \in \mathcal{M}'(x), \quad (2)$$

$$D(x) = A(x) - \sum_{\xi \in \mathcal{M}'(x)} B(x, \xi) > 0 \quad \text{для всех} \quad \xi \in \mathcal{M}'(x). \quad (3)$$

Для получения двусторонней оценки решения разностной схемы более удобной является следующая

**Л е м м а** [6]. Пусть выполнены условия положительности коэффициентов (2), (3). Тогда максимальное и минимальное значения решения разностной схемы (1) принадлежат интервалу изменения входных данных

$$\min_{x \in \Omega_h} \frac{F(x)}{D(x)} \leq y(x) \leq \max_{x \in \Omega_h} \frac{F(x)}{D(x)}, \quad x \in \Omega_h. \quad (4)$$

**С л е д с т в и е** [1]. Пусть выполнены условия леммы. Тогда для решения разностной задачи (1) имеет место оценка в сеточном аналоге нормы  $C$

$$\|y\|_C = \max_{x \in \Omega_h} |y(x)| \leq \left\| \frac{F}{D} \right\|_C.$$

**Постановка задачи и разностная схема.** Пусть в области  $\bar{Q}_T = \bar{\Omega} \times [0 \leq t \leq T]$ , где  $\bar{\Omega} = \{0 \leq x_1 \leq l_1, 0 \leq x_2 \leq l_2\}$  – прямоугольник с границей  $\Gamma$ , требуется найти функцию  $u(x, t)$ ,  $x = (x_1, x_2)$ , удовлетворяющую начально-краевой задаче для двумерного квазилинейного параболического уравнения конвекции–диффузии

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( k_\alpha(u) \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} \right) + \sum_{\alpha=1}^2 v_\alpha(u) \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} - q(x)u + f(x, t), \quad x \in \Omega, \quad t \in (0, T], \quad (5)$$

с граничными условиями Дирихле

$$\begin{aligned} u(0, x_2, t) = \mu_1(x_2, t), \quad u(l_1, x_2, t) = \mu_2(x_2, t), \quad 0 \leq x_2 \leq l_2, \quad 0 < t \leq T, \\ u(x_1, 0, t) = \mu_3(x_1, t), \quad u(x_1, l_2, t) = \mu_4(x_1, t), \quad 0 \leq x_1 \leq l_1, \quad 0 < t \leq T, \end{aligned} \quad (6)$$

и начальным условием

$$u(x, 0) = u_0(x), \quad x \in \bar{\Omega}. \quad (7)$$

Предполагаем, что  $q(x) \geq 0$ ,  $x \in \Omega$ , и существуют такие значения  $k_{\min}$  и  $k_{\max}$ , чтобы было выполнено условие параболичности уравнения (5) на решении [7]

$$0 < k_{\min} \leq k_\alpha(u) \leq k_{\max}, \quad \forall u \in \bar{D}_u, \quad k_{\min}, k_{\max} = \text{const}, \quad \alpha = 1, 2,$$

$$\bar{D}_u = \{u(x, t) : m_1 \leq u(x, t) \leq m_2, \quad (x, t) \in \bar{Q}_T\},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – константы, определяемые из условий

$$\begin{aligned} m_1 &= \min \left\{ 0, \mu_{\min}(x, t), \min_{x \in \bar{\Omega}} u_0(x) \right\} + T \min \left\{ 0, \inf_{(x,t) \in Q_T} f(x, t) \right\}, \\ m_2 &= \max \left\{ 0, \mu_{\max}(x, t), \max_{x \in \bar{\Omega}} u_0(x) \right\} + T \max \left\{ 0, \sup_{(x,t) \in Q_T} f(x, t) \right\}, \\ \mu_{\min}(x, t) &= \min_{(x,t) \in \bar{Q}_T} \{ \mu_1(x_2, t), \mu_2(x_2, t), \mu_3(x_1, t), \mu_4(x_1, t) \}, \\ \mu_{\max}(x, t) &= \max_{(x,t) \in \bar{Q}_T} \{ \mu_1(x_2, t), \mu_2(x_2, t), \mu_3(x_1, t), \mu_4(x_1, t) \}. \end{aligned}$$

Далее предполагаем, что решение задачи (5)–(7) существует и единственно, а все входящие в (5) коэффициенты и искомая функция обладают непрерывными ограниченными производными необходимого по ходу изложения порядка.

В области  $\bar{\Omega}$  введем произвольную неравномерную сетку

$$\hat{\omega}_h = \left\{ x_{i_1 i_2} = (x_1^{i_1}, x_2^{i_2}), \quad x_\alpha^{i_\alpha} = x_\alpha^{i_\alpha - 1} + h_\alpha^{i_\alpha}, \quad i_\alpha = 1, 2, \dots, N_\alpha - 1, \quad x_\alpha^0 = 0, \quad x_\alpha^{N_\alpha} = l_\alpha, \quad \alpha = 1, 2 \right\},$$

для которой  $\sum_{i_\alpha=1}^{N_\alpha} h_\alpha^{i_\alpha} = l_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2$ . Через  $\hat{\omega}_h$  обозначим множество внутренних узлов сетки  $\hat{\omega}_h$ , а через  $\gamma_h$  – множество граничных узлов. Кроме того, будем рассматривать неравномерную сетку по временной переменной

$$\hat{\omega}_\tau = \{t_0 = 0, t_n = t_{n-1} + \tau_n, n = 1, 2, \dots, N_0\} = \hat{\omega}_\tau \cup \{T\}, \quad \sum_{n=1}^{N_0} \tau_n = T.$$

Для простоты будем использовать безындексные обозначения для независимых переменных

$$x = x_{i_1 i_2}, \quad x_\alpha = x_\alpha^{i_\alpha}, \quad x_{\alpha \pm} = x_\alpha^{i_\alpha \pm 1}, \quad h_\alpha = h_\alpha^{i_\alpha}, \quad h_{\alpha+} = h_\alpha^{i_\alpha + 1}, \quad t = t_n, \quad \hat{t} = t_{n+1},$$

и для сеточных функций

$$g = g_{i_1 i_2} = g(x_1^{i_1}, x_2^{i_2}, t_n) = g(x, t), \quad g^{\pm 1_1} = g_{i_1 \pm 1, i_2}, \quad g^{\pm 1_2} = g_{i_1, i_2 \pm 1}, \quad \hat{g} = g^{n+1} = g(x, t_{n+1}).$$

При построении монотонных схем второго порядка точности на трехточечном шаблоне для задачи (5)–(7) на неравномерной сетке  $\omega = \hat{\omega}_h \times \hat{\omega}_\tau$  будем ориентироваться на соотношение [8]

$$u_{(2)\bar{x}_1 \hat{x}_1} - \frac{\partial^2 u(\bar{x}, t)}{\partial x_1^2} = O(\hat{h}_1^2 + \hat{h}_2^2), \quad u_{(1)\bar{x}_2 \hat{x}_2} - \frac{\partial^2 u(\bar{x}, t)}{\partial x_2^2} = O(\hat{h}_1^2 + \hat{h}_2^2). \quad (8)$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} y_{\bar{x}_\alpha \hat{x}_\alpha} &= \frac{1}{\hat{h}_\alpha} (y_{x_\alpha} - y_{\bar{x}_\alpha}), \quad y_{x_\alpha} = \frac{1}{h_{\alpha+}} (y^{(+1_\alpha)} - y), \quad y_{\bar{x}_\alpha} = \frac{1}{h_\alpha} (y - y^{(-1_\alpha)}), \\ y_{(1)} &= y(x^2) = y + \delta_1^+ y_{x_1} + \delta_1^- y_{\bar{x}_1}, \quad y_{(2)} = y(x^1) = y + \delta_2^+ y_{x_2} + \delta_2^- y_{\bar{x}_2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{x} &= (\bar{x}_1, \bar{x}_2), \quad \bar{x}_\alpha = x_\alpha + \tilde{h}_\alpha, \quad \tilde{h}_\alpha = (h_{\alpha+} - h_\alpha) / 3, \quad \tilde{h}_\alpha = 0,5(h_\alpha + h_{\alpha+}), \\ x^1 &= (x_1, \bar{x}_2), \quad x^2 = (\bar{x}_1, x_2), \quad \bar{g} = g(\bar{x}), \quad \delta_\alpha^\pm = 0,5(\tilde{h}_\alpha \pm |\tilde{h}_\alpha|), \quad \alpha = 1, 2.\end{aligned}$$

Отметим, что значения искомой сеточной функции  $y$  в узловых точках  $x^1, x^2$  усредняются по формулам второго порядка аппроксимации с учетом направленных разностей. Выражения (8) означают, что относительно нерасчетной точки  $\bar{x}$  (в случае равномерной сетки  $\bar{x} \equiv x$ )  $u_{(3-\alpha)\bar{x}_\alpha x_\alpha}$  аппроксимирует вторую частную производную по компоненту  $x_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) со вторым порядком.

Для построения монотонных разностных схем второго порядка аппроксимации для уравнения (5) на неравномерной сетке  $\omega = \hat{\omega}_h \times \hat{\omega}_\tau$  воспользуемся тождеством  $(ku')' = ku'' + k'u'$  и принципом регуляризации. Уравнение (5) может быть записано в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^2 k_\alpha(u) \frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha^2} + \sum_{\alpha=1}^2 \left( \frac{\partial k_\alpha(u)}{\partial x_\alpha} + v_\alpha(u) \right) \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} - q(x)u + f(x, t), \quad x \in \Omega, \quad t \in (0, T]. \quad (9)$$

Тогда задачу (9), (6), (7) аппроксимируем разностной схемой вида

$$\begin{aligned}y_{(\delta)t} &= \sum_{\alpha=1}^2 \bar{\kappa}_\alpha \bar{k}_\alpha \hat{y}_{(3-\alpha)\bar{x}_\alpha \hat{x}_\alpha} + \sum_{\alpha=1}^2 \left( \bar{r}_\alpha^+ \hat{y}_{(3-\alpha)x_\alpha} + \bar{r}_\alpha^- \hat{y}_{(3-\alpha)\bar{x}_\alpha} \right) - \bar{q} \hat{y}_{(\delta^*)} + \hat{f}, \quad x \in \hat{\omega}_h, \\ y_{0i_2}^{n+1} &= \mu_1(x_2^{i_2}, t_{n+1}), \quad y_{N_1 i_2}^{n+1} = \mu_2(x_2^{i_2}, t_{n+1}), \quad i_2 = \overline{1, N_2 - 1}, \\ y_{i_1 0}^{n+1} &= \mu_3(x_1^{i_1}, t_{n+1}), \quad y_{i_1 N_2}^{n+1} = \mu_4(x_1^{i_1}, t_{n+1}), \quad i_1 = \overline{1, N_1 - 1}, \\ y_{i_1 i_2}^0 &= u_0(x_1^{i_1}, x_2^{i_2}), \quad i_\alpha = \overline{0, N_\alpha}, \quad \alpha = 1, 2,\end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned}y_t &= \frac{\hat{y} - y}{\tau_+}, \quad \hat{y} = y(x_{i_1 i_2}, t_{n+1}), \quad \tau_+ = \tau_{n+1}, \\ y_{(\delta)} &= y + \sum_{\alpha=1}^2 (\delta_\alpha^+ y_{x_\alpha} + \delta_\alpha^- y_{\bar{x}_\alpha}), \quad y_{(\delta^*)} = y + \sum_{\alpha=1}^2 (\delta_\alpha^- y_{x_\alpha} + \delta_\alpha^+ y_{\bar{x}_\alpha}), \\ \bar{r}_\alpha^+ &= 0,5(\bar{r}_\alpha + |\bar{r}_\alpha|) \geq 0, \quad \bar{r}_\alpha^- = 0,5(\bar{r}_\alpha - |\bar{r}_\alpha|) \leq 0, \\ \bar{k}_\alpha &= k_\alpha(y_{(\delta)}), \quad \bar{r}_\alpha = (k_\alpha(y_{(3-\alpha)}))_{x_\alpha}^\Delta + v_\alpha(y_{(\delta)}), \\ (k_\alpha(y_{(3-\alpha)}))_{x_\alpha}^\Delta &= \frac{(k_\alpha(y_{(3-\alpha)}))_{x_\alpha} + (k_\alpha(y_{(3-\alpha)}))_{\bar{x}_\alpha} + (k_\alpha(y_{(3-\alpha)}))_{x_\alpha}^\circ}{3}, \\ (k_\alpha(y_{(3-\alpha)}))_{x_\alpha} &= \frac{k_\alpha(y_{(3-\alpha)}^{+1_\alpha}) - k_\alpha(y_{(3-\alpha)})}{h_+}, \\ (k_\alpha(y_{(3-\alpha)}))_{\bar{x}_\alpha} &= \frac{k_\alpha(y_{(3-\alpha)}) - k_\alpha(y_{(3-\alpha)}^{-1_\alpha})}{h}, \\ (k_\alpha(y_{(3-\alpha)}))_{x_\alpha}^\circ &= \frac{k_\alpha(y_{(3-\alpha)}^{+1_\alpha}) - k_\alpha(y_{(3-\alpha)}^{-1_\alpha})}{h + h_+}, \\ \bar{\kappa}_\alpha &= \frac{1}{1 + \bar{R}_\alpha}, \quad \bar{R}_\alpha = \bar{b}_\alpha^+ \frac{h_{\alpha+} + 2h_\alpha}{6} - \bar{b}_\alpha^- \frac{2h_{\alpha+} + h_\alpha}{6}, \quad \bar{b}_\alpha^\pm = \frac{\bar{r}_\alpha^\pm}{\bar{k}_\alpha}.\end{aligned}$$

Нетрудно показать, что разностная схема (10) аппроксимирует задачу (9), (6), (7) со вторым порядком по пространственной переменной.

**3. Монотонность, двусторонние и априорные оценки.** Для простоты дальнейших исследований ограничимся рассмотрением случая сгущения сеток по переменным  $x_1$  и  $x_2$  к началу соответствующего отрезка. Тогда  $h_\alpha^{i_\alpha+1} - h_\alpha^{i_\alpha} > 0$ ,  $\delta_\alpha^- = 0$ ,  $\alpha = 1, 2$ , и схема (10) примет более простой вид

$$\begin{aligned}
 y_t + \frac{h_{1+} - h_1}{3} y_{tx1} + \frac{h_{2+} - h_2}{3} y_{tx2} &= \sum_{\alpha=1}^2 \bar{k}_\alpha \bar{k}_\alpha \left( \hat{y} + \frac{h_{3-\alpha+} - h_{3-\alpha}}{3} \hat{y}_{x_{3-\alpha}} \right)_{\bar{x}_\alpha \hat{x}_\alpha} + \\
 \sum_{\alpha=1}^2 \bar{r}_\alpha^+ \left( \hat{y} + \frac{h_{3-\alpha+} - h_{3-\alpha}}{3} \hat{y}_{x_{3-\alpha}} \right)_{x_\alpha} &+ \sum_{\alpha=1}^2 \bar{r}_\alpha^- \left( \hat{y} + \frac{h_{3-\alpha+} - h_{3-\alpha}}{3} \hat{y}_{x_{3-\alpha}} \right)_{\bar{x}_\alpha} + \\
 - q(\bar{x}) \left( \hat{y} + \frac{h_{1+} - h_1}{3} \hat{y}_{\bar{x}_1} + \frac{h_{2+} - h_2}{3} \hat{y}_{\bar{x}_2} \right) &+ f(\bar{x}, \hat{t}), \quad x \in \hat{\omega}_h.
 \end{aligned} \tag{11}$$

Для применения принципа максимума схему (11) приведем к каноническому виду (1) и проверим достаточные условия на коэффициенты (2), (3).

В рассматриваемом нами случае шаблон схемы 8-точечный и состоит из узлов, изображенных на рисунке. Узлы шаблона пронумеруем согласно фигуре. Тогда для схемы (11) получим

$$\sum_{\xi \in \mathcal{M}(x)} B^n(x, \xi) = \sum_{j=1}^7 B_j^n.$$

Для того чтобы выписать коэффициенты  $A^n, B^n, F^n$ , необходимо записать схему (11) в индексной форме. После элементарных преобразований находим

$$\begin{aligned}
 B_1^n &= \tau_+ \left( \frac{\bar{k}_2 \bar{k}_2}{h_2} - \bar{r}_2^- \right) \frac{h_1 + 2h_{1+}}{3h_2 h_{1+}} + \bar{q} \frac{\delta_2^+}{h_2}, \quad B_2^n = \tau_+ \left( \frac{\bar{k}_2 \bar{k}_2}{h_2} - \bar{r}_2^- \right) \frac{\delta_1^+}{h_2 h_{1+}}, \\
 B_3^n &= \tau_+ \left( \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_1}{h_1} - \bar{r}_1^- \right) \frac{h_2 + 2h_{2+}}{3h_1 h_{2+}} + \bar{q} \frac{\delta_1^+}{h_1}, \quad B_5^n = \tau_+ \left( \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_1}{h_1} - \bar{r}_1^- \right) \frac{\delta_2^+}{h_1 h_{2+}}, \\
 B_4^n &= -\frac{\delta_1^+}{h_{1+}} + \frac{\tau_+}{h_{1+} h_{2+}} \left( \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_1 (h_2 + 2h_{2+})}{3h_1} + \frac{\bar{r}_1^+ (h_2 + 2h_{2+})}{3} - \frac{\delta_1^+}{h_2} (2\bar{k}_2 \bar{k}_2 + \bar{r}_2^+ h_2 - \bar{r}_2^- h_{2+}) \right), \\
 B_6^n &= -\frac{\delta_2^+}{h_{2+}} + \frac{\tau_+}{h_{1+} h_{2+}} \left( \frac{\bar{k}_2 \bar{k}_2 (h_1 + 2h_{1+})}{3h_2} + \frac{\bar{r}_2^+ (h_1 + 2h_{1+})}{3} - \frac{\delta_2^+}{h_1} (2\bar{k}_1 \bar{k}_1 + \bar{r}_1^+ h_1 - \bar{r}_1^- h_{1+}) \right), \\
 B_7^n &= \frac{\tau_+}{h_{1+} h_{2+}} \left( \frac{\bar{k}_1 \bar{k}_1 \delta_2^+}{h_1} + \frac{\bar{k}_2 \bar{k}_2 \delta_1^+}{h_2} + \bar{r}_1^+ \delta_2^+ + \bar{r}_2^+ \delta_1^+ \right), \quad F^n = y_{(\delta)}^n + \tau_+ f(\bar{x}, \hat{t}), \\
 A^n &= 1 + \tau_+ \bar{q} + \sum_{j=1}^7 B_j^n, \quad D^n = A^n - \sum_{j=1}^7 B_j^n = 1 + \tau_+ \bar{q}.
 \end{aligned}$$

Нам нужно найти условие, чтобы  $\bar{k}_{\alpha, i_1 i_2}^n > 0$  для всех  $i_\alpha = \overline{1, N-1}$ ,  $\alpha=1, 2$ ,  $n = \overline{0, N_0}$ . Очевидно, что когда  $n = 0$  имеем  $\bar{k}_{\alpha, i_1 i_2}^0 = k_\alpha(y_{(\delta) i_1 i_2}^0)$ , где

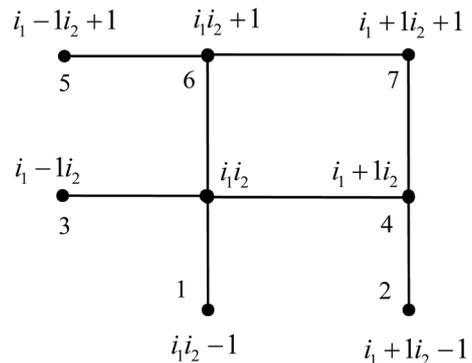
$$y_{(\delta) i_1 i_2}^0 = u_{0, i_1 i_2} + \delta_1^+(u_{0, i_1 i_2})_{x_1} + \delta_2^+(u_{0, i_1 i_2})_{x_2} = \left( 1 - \frac{\tilde{h}_1}{h_{1+}} - \frac{\tilde{h}_2}{h_{2+}} \right) u_{0, i_1 i_2} + \frac{\tilde{h}_1}{h_{1+}} u_{0, i_1 + 1 i_2} + \frac{\tilde{h}_2}{h_{2+}} u_{0, i_1 i_2 + 1}.$$

Так как

$$0 < \frac{\tilde{h}_1}{h_{1+}} < \frac{1}{3}, \quad 0 < \frac{\tilde{h}_2}{h_{2+}} < \frac{1}{3}, \quad 1 - \frac{\tilde{h}_1}{h_{1+}} - \frac{\tilde{h}_2}{h_{2+}} > 0,$$

то  $\min_{x \in \Omega} u_0(x) \leq y_{(\delta) i_1 i_2}^0 \leq \max_{x \in \Omega} u_0(x)$ , или  $y_{(\delta) i_1 i_2}^0 \in [m_1, m_2]$ ,

т. е.  $\bar{k}_{\alpha, i_1 i_2}^0 = k_\alpha(y_{(\delta) i_1 i_2}^0) > 0$ . Предположим, что для произвольного  $n$  тоже верно неравенство  $\bar{k}_{\alpha, i_1 i_2}^n > 0$ . Тогда из этого предположения имеем  $B_j^n > 0$ ,  $j = 1, 2, 3, 5, 7$ . Остальные коэффициенты  $B_j^n > 0$ ,  $j = 4, 6$  будут положительными, если выполнены следующие условия:



$$\frac{h_{1+} - h_1}{\hbar_1} < \frac{3\bar{\kappa}_1^n \bar{k}_1^n}{2\bar{\kappa}_2^n \bar{k}_2^n + \bar{r}_2^{n+} h_2 - \bar{r}_2^{n-} h_{2+}} \left( \frac{\hbar_2}{\hbar_1} \right)^2, \quad (12)$$

$$\frac{h_{2+} - h_2}{\hbar_2} < \frac{3\bar{\kappa}_2^n \bar{k}_2^n}{2\bar{\kappa}_1^n \bar{k}_1^n + \bar{r}_1^{n+} h_1 - \bar{r}_1^{n-} h_{1+}} \left( \frac{\hbar_1}{\hbar_2} \right)^2, \quad (13)$$

$$\tau_+ \geq \max \left\{ \left\| \Delta t_1^n \right\|_C, \left\| \Delta t_2^n \right\|_C \right\}, \quad (14)$$

где

$$\Delta t_1^n = \frac{h_{2+}(h_{1+} - h_1)}{3} \left( \frac{\bar{\kappa}_1^n \bar{k}_1^n (h_2 + 2h_{2+})}{3\hbar_1} - \frac{\delta_1^+}{h_2} (2\bar{\kappa}_2^n \bar{k}_2^n + \bar{r}_2^{n+} h_2 - \bar{r}_2^{n-} h_{2+}) \right)^{-1},$$

$$\Delta t_2^n = \frac{h_{1+}(h_{2+} - h_2)}{3} \left( \frac{\bar{\kappa}_2^n \bar{k}_2^n (h_1 + 2h_{1+})}{3\hbar_2} - \frac{\delta_2^+}{h_1} (2\bar{\kappa}_1^n \bar{k}_1^n + \bar{r}_1^{n+} h_1 - \bar{r}_1^{n-} h_{1+}) \right)^{-1}.$$

На основании оценки (4) леммы для произвольного  $t = t_n \in \omega_\tau$  и всех  $i_\alpha = \overline{0, N_\alpha}$ ,  $\alpha = 1, 2$ , имеем

$$\min \left\{ \mu_1^{n+1}, \mu_2^{n+1}, \mu_3^{n+1}, \mu_4^{n+1}, \min_{\substack{1 \leq i_1 \leq N_1 - 1 \\ 1 \leq i_2 \leq N_2 - 1}} \left( \frac{y_{(\delta) i_1 i_2}^n + \tau_{n+1} \bar{f}_{i_1 i_2}^{n+1}}{1 + \tau_{n+1} \bar{q}_{i_1 i_2}} \right) \right\} \leq \quad (15)$$

$$y_{i_1 i_2}^{n+1} \leq \max \left\{ \mu_1^{n+1}, \mu_2^{n+1}, \mu_3^{n+1}, \mu_4^{n+1}, \max_{\substack{1 \leq i_1 \leq N_1 - 1 \\ 1 \leq i_2 \leq N_2 - 1}} \left( \frac{y_{(\delta) i_1 i_2}^n + \tau_{n+1} \bar{f}_{i_1 i_2}^{n+1}}{1 + \tau_{n+1} \bar{q}_{i_1 i_2}} \right) \right\}.$$

Из очевидных неравенств  $\min_{\substack{1 \leq i_1 \leq N_1 - 1 \\ 1 \leq i_2 \leq N_2 - 1}} (y_{(\delta) i_1 i_2}^n) \geq \min_{\substack{1 \leq i_1 \leq N_1 - 1 \\ 1 \leq i_2 \leq N_2 - 1}} y_{i_1 i_2}^n$ ,  $\max_{\substack{1 \leq i_1 \leq N_1 - 1 \\ 1 \leq i_2 \leq N_2 - 1}} (y_{(\delta) i_1 i_2}^n) \leq \max_{\substack{1 \leq i_1 \leq N_1 - 1 \\ 1 \leq i_2 \leq N_2 - 1}} y_{i_1 i_2}^n$  из (15) следует, что

$$\min \left\{ 0, \mu_1^{n+1}, \mu_2^{n+1}, \mu_3^{n+1}, \mu_4^{n+1}, \min_{\substack{1 \leq i_1 \leq N_1 - 1 \\ 1 \leq i_2 \leq N_2 - 1}} y_{i_1 i_2}^n + \tau_{n+1} \inf_{(x,t) \in Q_T} f(x,t) \right\} \leq \quad (16)$$

$$y_{i_1 i_2}^{n+1} \leq \max \left\{ 0, \mu_1^{n+1}, \mu_2^{n+1}, \mu_3^{n+1}, \mu_4^{n+1}, \max_{\substack{1 \leq i_1 \leq N_1 - 1 \\ 1 \leq i_2 \leq N_2 - 1}} y_{i_1 i_2}^n + \tau_{n+1} \sup_{(x,t) \in Q_T} f(x,t) \right\}.$$

Используя индукцию по  $n$ , из (16) получаем двустороннюю оценку через входные данные без предположения о знакоопределенности входных данных

$$m_1^{n+1} \leq y_{i_1 i_2}^{n+1} \leq m_2^{n+1}, \quad i_\alpha = 0, 1, \dots, N_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \quad (17)$$

где

$$m_1^{n+1} = \min \left\{ 0, \mu_{\min}(x,t), \min_{x \in \bar{\Omega}} u_0(x) \right\} + t_{n+1} \min \left\{ 0, \inf_{(x,t) \in Q_T} f(x,t) \right\} \geq m_1,$$

$$m_2^{n+1} = \max \left\{ 0, \mu_{\max}(x,t), \max_{x \in \bar{\Omega}} u_0(x) \right\} + t_{n+1} \max \left\{ 0, \sup_{(x,t) \in Q_T} f(x,t) \right\} \leq m_2.$$

Из (17) получаем  $y_{i_1 i_2}^{n+1} \in [m_1, m_2]$ ,  $i_\alpha = 0, 1, \dots, N_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2$ , т. е.  $\bar{k}_{\alpha, i_1 i_2}^{n+1} = k_\alpha (y_{(\delta) i_1 i_2}^{n+1}) > 0$ . Таким образом, неравенства (12)–(14) гарантируют выполнение условия монотонности (2), (3). Тогда имеет место следующее утверждение.

**Т е о р е м а.** Пусть выполнены условия (12)–(14). Тогда разностная схема (11) монотонна, ее решения принадлежат окрестности точного решения  $u \in \bar{D}_u$  и имеют место двусторонние оценки вида (17).

На основании принципа максимума обычным образом устанавливается и следующая важная априорная оценка в норме  $C$ .

**С л е д с т в и е.** Пусть выполнены условия (12)–(14). Тогда для решения разностной схемы (11) при любом  $t_n \in \hat{\omega}_\tau$  верна априорная оценка

$$\|y(t_{n+1})\|_{\bar{C}} \leq \max \left\{ \|u_0\|_{\bar{C}}, \max_{1 \leq k \leq n+1} \|\mu(t_k)\|_{C_\gamma} \right\} + t_{n+1} \max_{1 \leq k \leq n+1} \|\bar{f}(t_k)\|_C,$$

где

$$\|\mu(t_k)\|_{C_\gamma} = \max \left\{ \|\mu_1(t_k)\|_{C_\gamma}, \|\mu_2(t_k)\|_{C_\gamma}, \|\mu_3(t_k)\|_{C_\gamma}, \|\mu_4(t_k)\|_{C_\gamma} \right\}.$$

### Список использованных источников

1. Самарский, А. А. Теория разностных схем / А. А. Самарский. – М.: Наука, 1989. – 616 с.
2. Самарский, А. А. Численные методы / А. А. Самарский, А. А. Гулин. – М.: Наука, 1989. – 432 с.
3. Фридман, А. Уравнения с частными производными параболического типа / А. Фридман. – М.: Мир, 1968. – 420 с.
4. Матус, П. П. Монотонные разностные схемы для линейного параболического уравнения с граничными условиями смешанного типа / П. П. Матус, Во Тхи Ким Туен, Ф. Гаспар // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 5. – С. 18–22.
5. Разностные схемы на неравномерных сетках для уравнений математической физики с переменными коэффициентами / А. А. Самарский [и др.] // ЖВМ и МФ. – 2001. – Т. 41, № 3. – С. 407–419.
6. Малафей, Д. А. Экономичные монотонные разностные схемы для многомерных задач конвекции–диффузии на неравномерных сетках / Д. А. Малафей // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2000. – Т. 44, № 4. – С. 21–25.
7. Матус, П. П. Принцип максимума для разностных схем с непостоянными входными данными / П. П. Матус, Л. М. Хиеу, Л. Г. Волков // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 5. – С. 13–17.
8. Samarskii, A. Difference schemes with operator factors / A. Samarskii, P. Vabishchevich, P. Matus. – Boston; Dordrecht; London: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 384 p. doi.org/10.1007/978-94-015-9874-3

### References

1. Samarskii A. A. *Theory of difference schemes*. Moscow, Nauka Publ., 1989. 616 p. (in Russian).
2. Samarskii A. A., Gulin A. A. *Numerical methods*. Moscow, Nauka Publ., 1989. 432 p. (in Russian).
3. Fridman A. *Partial Differential Equations of Parabolic Type*. N. J., Prentice Hall, 1964. 347 p.
4. Matus P. P., Vo Thi Kim Tuyen, Gaspar F. Monotone difference schemes for linear parabolic equations with mixed boundary conditions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 5, pp. 18–22 (in Russian).
5. Mazhukin V. I., Malaphei D. A., Matus P. P., Samarskii A. A. Difference schemes on irregular grids for equations of mathematical physics with variable coefficients. *Computational mathematics and mathematical physics*, 2001, vol. 41, no. 3, pp. 379–391.
6. Malaphei D. A. Economical monotone difference schemes for multidimensional problem of convection diffusion on nonuniform grids. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2000, vol. 44, no. 4, pp. 21–25 (in Russian).
7. Matus P. P., Hieu L. M., Vulkov L. G. Maximum principle for finite-difference schemes with non siph-constant input data. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2015, vol. 59, no. 5, pp. 13–17 (in Russian).
8. Samarskii A., Vabishchevich P., Matus P. *Difference schemes with operator factors*. Boston, Dordrecht, London, Kluwer Academic Publishers, 2002. 384 p. doi.org/10.1007/978-94-015-9874-3

### Информация об авторах

Матус Петр Павлович – д-р физ.-мат. наук, профессор. Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: matus@im.bas-net.by.

Ле Минь Хиеу – аспирант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lmhieuktdn@gmail.com.

### Information about the authors

Matus Piotr Pavlovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: matus@im.bas-net.by.

Le Minh Hieu – Postgraduate student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lmhieuktdn@gmail.com.

**В. И. Берник, М. А. Жур**

*Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

## АЛГЕБРАИЧЕСКИЕ ЧИСЛА ВО МНОЖЕСТВАХ ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ЧИСЕЛ МАЛОЙ МЕРЫ ЛЕБЕГА

*(Представлено академиком Н. А. Изобовым)*

**Аннотация.** Согласно теореме Абеля не все корни многочленов степени больше четырех могут быть записаны в виде радикалов. Поэтому в 1970 г. Бейкер и Шмидт ввели понятие регулярности для счетных множеств точек прямой и плоскости. Они доказали свойство регулярности множеств действительных алгебраических чисел. В данной работе найдены законы совместного распределения действительных и комплексных чисел фиксированной степени и ограниченной высоты в параллелепипедах в пространстве  $\Omega = \mathbb{R}^l \times \mathbb{C}^s$  малой меры Лебега. Основой доказательства является метрическая теорема о том, что целочисленные многочлены и их производные могут принимать малые значения только на множествах  $K \subset \Omega$ , мера которых не превосходит  $\delta_0 \mu \Omega$  при любых  $\delta_0 > 0$ . Затем используются леммы из теории трансцендентных чисел, позволяющие доказывать существование алгебраических чисел в окрестности точек с малым значением модуля многочлена и небольшим модулем производной.

**Ключевые слова:** теорема Дирихле, алгебраические числа, высота многочлена, мера Лебега, существенные множества

**Для цитирования:** Берник, В. И. Алгебраические числа во множествах действительных и комплексных чисел малой меры Лебега / В. И. Берник, М. А. Жур // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 14–19.

**Vasiliy I. Bernik, Maksim A. Zhur**

*Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## ALGEBRAIC NUMBERS IN SETS OF REAL AND COMPLEX NUMBERS OF SMALL LEBESGUE MEASURE

*(Communicated by Academician Nikolai A. Izobov)*

**Abstract.** According to Abel's theorem, not all roots of polynomials of degree greater than four can be written in the form of radicals. Therefore, in 1970 Baker and Schmidt introduced the notion of regularity for points of countable sets of a line and a plane. They proved the regularity property of sets of real algebraic numbers. In this paper, we find the laws for a joint distribution of real and complex numbers of fixed degree and bounded height in parallelepipeds in a space  $\Omega = \mathbb{R}^l \times \mathbb{C}^s$  of small Lebesgue measure. The basis of the proof is the metric theorem that integer polynomials and their derivatives can take small values only on sets  $K \subset \Omega$ , the measure of which does not exceed  $\delta_0 \mu \Omega$  for any  $\delta_0 > 0$ . Then we use the lemmas of the theory of transcendental numbers that make it possible to prove the existence of algebraic numbers in a neighborhood of points with a small value of the modulus of a polynomial and a small module of a derivative.

**Keywords:** Dirichlet's theorem, height of a polynomial, algebraic numbers, Lebesgue measure, essential sets

**For citation:** Bernik V. I., Zhur M. A. Algebraic numbers in sets of real and complex numbers of small Lebesgue measure. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 14–19 (in Russian).

Нетрудно доказать, что множество алгебраических чисел всюду плотно на комплексной плоскости. Однако, вместе с тем, для множества алгебраических чисел ограниченной высоты можно построить круги малого радиуса, не содержащие таких алгебраических чисел [1]. Распределение алгебраических чисел на комплексной плоскости – одна из ключевых задач в теории диофантовых приближений [2].

Пусть  $Q > 1$  – натуральное число и

$$P(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_1 x + a_0, a_i \in \mathbb{Z}, \deg P = n, H(P) = \max_{0 \leq i \leq n} |a_i| < Q. \quad (1)$$

Обозначим  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  – корни многочлена  $P(x)$ . Величина  $H(P)$  называется высотой  $P(x)$ , а величина  $H(\alpha_i)$  – высотой алгебраического числа, которая равна высоте минимального многочлена алгебраического числа  $\alpha_i$ .

Определим множество, содержащее все многочлены вида (1)

$$P_n(Q) = \{P(z) \in \mathbb{Z}[z] : \deg P = n \geq 2, H(P) \leq Q\}.$$

Пусть

$$n \geq n_1 = 2s + l,$$

где  $l$  – число действительных корней многочлена  $P(x)$ ;  $2s$  – число комплексных корней  $P(x)$  с ненулевой мнимой частью.

Далее  $\Pi = \prod_{j=s+1}^{l+s} I_j(u_j) \times \prod_{t=1}^s K_t(u_t)$  – множество, где  $I_j \in \mathbb{R}$ ;  $K_t \in \mathbb{C}$ ;  $I_j \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$ ;  $K_j \subset T_O(0, 1)$ , где  $T_O(0, 1) \in \mathbb{C}$  – круг с центром в точке  $O(0, 0)$ , а также  $u_i \in \mathbb{R}, i \in \{1, \dots, l\}$  и  $u_i \in \mathbb{C}, i \in \{l+1, \dots, s+l\}$  и  $\mu I_j \leq Q^{-n_1}, \mu K_t \leq Q^{-n_1}$ .

Вначале приведем формулировки утверждений, необходимых для доказательства теоремы.

**Л е м м а 1** [3, с. 184]. Пусть  $\alpha_1$  – ближайший к  $x$  корень  $P(x)$ . Тогда справедливо неравенство

$$|x - \alpha_1| \leq 2^{n-1} \frac{|P(x)|}{|P'(\alpha_1)|}.$$

Рассмотрим неравенство

$$\max(|P(x_1)|, \dots, |P(x_{s+l})|) < c_1 Q^{-n_1}, \tag{2}$$

где  $x \in \Pi$ ;  $\sum_{i=1}^{s+l} \eta_i \leq n - 1$ . Нетрудно показать [4], используя принцип ящиков Дирихле, что неравенство (2) выполняется при  $c_1 > 2\sqrt{2}(n+1)$ , где  $c_1$  зависит только от  $n$ .

Обозначим через  $\mathcal{L}_n(Q)$  множество точек  $x \in \Pi$ , для которых существует многочлен  $P \in P_n(Q)$ , удовлетворяющий системе неравенств

$$\begin{cases} \max(|P(x_1)|, \dots, |P(x_{s+l})|) < c_1 Q^{-n_1}, \\ \min(|P'(x_1)|, \dots, |P'(x_{s+l})|) \leq \delta_0 Q, \delta_0 > 0. \end{cases} \tag{3}$$

**Т е о р е м а 1.** Пусть  $\mathcal{L}_n(Q)$  – множество  $x \in \Pi, |x| > \delta$ , для которых система неравенств (3) имеет решение  $P(z) \in P_n(Q)$  при условиях

$$\begin{aligned} |u_m - u_k| &> \delta, m, k \in \{s+1, \dots, s+l\}, \\ |u_i - \bar{u}_j| &> \delta, \\ |\bar{u}_i - \bar{u}_j| &> \delta, i, j \in \{1, \dots, s\}. \end{aligned} \tag{4}$$

Тогда справедлива оценка

$$\mu \mathcal{L}_n(Q) < \frac{1}{2n} \mu K.$$

**Т е о р е м а 2.** Если  $\sum_{i=1}^{s+l} \mu_i \leq n - 1$ , то в параллелепипеде  $\Pi = \prod_{j=s+1}^{l+s} I_j(u_j) \times \prod_{t=1}^s K_t(u_t)$  существует не менее  $c_{14} Q^{n+1} \mu K$  точек с алгебраическими координатами степени  $n$  и высоты  $H(\bar{\alpha}) < Q$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о** теоремы 1. Из условия разделенности точек (4) и леммы 1 следует, что множество  $\mathcal{L}_n(Q)$  содержится в объединении параллелепипедов

$$\bigcup_{P \in P_n(Q)} \sigma_P(\alpha),$$

где

$$\sigma_P(\alpha) = \{x \in \Pi : |x_i - \alpha_{0i}| < c_1 Q^{-n_1} |P'(\alpha_{0i})|^{-1}, i \in \{1, 2, \dots, s+l\}\}, \eta_2 = \frac{(n_1 - 1)}{n - 1} \eta_1.$$

Тогда для меры множества  $\mathcal{L}_n(Q)$  выполняется оценка

$$\mu \mathcal{L}_n(Q) \leq \mu \bigcup_{P \in P_n(Q)} \sigma_P(\alpha) \leq \bigcup_{P \in P_n(Q)} \mu \sigma_P(\alpha).$$

Рассмотрим расширенные параллелепипеды

$$\sigma'_P(\alpha) = \{x \in \Pi : |x_i - \alpha_{1i}| < c_2 Q^{-n_2} |P'(\alpha_{1i})|^{-1}, i \in \{1, 2, \dots, s+l\}\}. \quad (5)$$

Очевидно, что меры параллелепипедов  $\sigma_P(\alpha)$  и  $\sigma'_P(\alpha)$  связаны неравенствами

$$\mu \sigma_P(\alpha) \leq c_1^{l+s} c_2^{-l-s} Q^{\sum_{i=1}^{s+l} (n_2 - n_1)} \mu \sigma'_P(\alpha) \leq c_1^{l+s} c_2^{-l+s} Q^{n_1 - n} \mu \sigma'_P(\alpha). \quad (6)$$

Зафиксируем вектор  $\bar{b} = (a'_n, a'_{n-1}, \dots, a'_{n_1+1})$  и рассмотрим класс многочленов с фиксированными коэффициентами  $\bar{b}$

$$T_n(\bar{b}) = \{P \in P_n(Q) : P = a'_n x^n + a'_{n_1+1} x^{n_1+1} + a_{n_1} x^{n_1} + \dots + a_0\}.$$

Очевидно, что

$$\#\{\bar{b}\} \leq c_3 Q^{n-n_1}. \quad (7)$$

Далее будем рассматривать многочлены  $P \in T_n(\bar{b})$ . Пусть  $P_1, P_2 \in T_n(\bar{b})$  и  $P_1 \neq P_2$ . Рассмотрим случай, когда для любого параллелепипеда  $\sigma'_{P_2}(\alpha_2)$  выполняется неравенство

$$\mu(\sigma'_{P_1}(\alpha_1) \cap \sigma'_{P_2}(\alpha_2)) < \frac{1}{2} \mu \sigma'_{P_1}(\alpha_1).$$

Такие параллелепипеды  $\sigma'_{P_1}(\alpha_1)$  называются существенными. Из неравенства (7) следует, что большая часть параллелепипеда  $\sigma'_{P_1}(\alpha_1)$  свободна от точек, принадлежащих другим параллелепипедам. Поэтому справедлива оценка

$$\sum_{P \in T_n(\bar{b})} \mu \sigma'_P(\alpha) \leq 2\mu\Pi. \quad (8)$$

Из неравенств (6)–(8) следует

$$\sum_{\bar{b}} \sum_{P \in T_n(\bar{b})} \mu \sigma_P(\alpha) \leq \sum_{\bar{b}} c_1^{s+l} c_2^{-s-l} Q^{n_1-n} \sum_{P \in T_n(\bar{b})} \mu \sigma'_P(\alpha) \leq \frac{1}{4n} \mu\Pi, \quad c_2 = c_1(2n)^{s+l}. \quad (9)$$

Рассмотрим случай несущественных параллелепипедов. В случае если параллелепипед  $\sigma'_{P_1}(\alpha_1)$  несущественный, то существует параллелепипед  $\sigma'_{P_2}(\alpha_2)$  такой, что выполняется неравенство

$$\mu(\sigma'_{P_1}(\alpha_1) \cap \sigma'_{P_2}(\alpha_2)) > \frac{1}{2} \mu \sigma'_{P_1}(\alpha_1).$$

Рассмотрим разложение в ряд Тейлора многочленов  $P_1$  и  $P_2$  на  $\sigma'_{P_1,i}(\alpha_{1i}) \cap \sigma'_{P_2,i}(\alpha_{2i})$ ,  $i \in \{1, \dots, s+l\}$

$$P_j(x_i) = P_j(\alpha_{ji}) + P'_j(\alpha_{ji})(x_i - \alpha_i) + \dots + \frac{1}{n!} P_j^{(n)}(\alpha_{ji})(x_{ji} - \alpha_i)^n, \quad j = \{1, 2\}. \quad (10)$$

Из определения параллелепипеда (5) следует неравенство

$$|P'_j(\alpha_{ji})(x_i - \alpha_{ji})| \leq c_2 Q^{-n_2}. \quad (11)$$

Оценим  $|P'(\alpha_i)|$

$$|P'(\alpha_i)| = |a_n| \prod_{1 < i \neq j \leq n} |\alpha_i - \alpha_j| \geq c_3 Q^{-(n-1)} \geq c_3 Q^{-\frac{n-1}{2} + \frac{1}{2}} \geq c_3 Q^{-\frac{n_2+1}{2}}. \quad (12)$$

Используя неравенство (12), получим оценку остальных слагаемых системы (10)

$$\left| \frac{1}{k!} P_j^{(k)}(x_i - \alpha_i)^k \right| \leq C_n^k Q^{1-k\eta_2} c_4^k Q^{k\left(\frac{\eta_2-1}{2}\right)} \leq C_n^k c_4^k Q^{-\eta_2}. \quad (13)$$

Из неравенств (11) и (13) имеем

$$|P_j(x_i)| \leq c_5 Q^{-\eta_2}. \quad (14)$$

По лемме 1 из неравенства (14) следует система неравенств

$$\max(|x_1 - \alpha_{j1}|, \dots, |x_{s+l} - \alpha_{js+l}|) < c_1 Q^{-\eta_1} < 2^{n-1} c_1 Q^{-\eta_2}, \quad j = \{1, 2\}.$$

Произвольную точку  $(x_1, \dots, x_{s+l}) \in \Pi$  можно представить в виде

$$\begin{cases} x_1 = u_1 + \theta_1 Q^{-\eta_2} \\ \dots \\ x_{s+l} = u_{s+l} + \theta_{s+l} Q^{-\eta_2} \end{cases}, \quad |\theta_i| \leq 1, \quad i \in \{1, \dots, s+l\}. \quad (15)$$

Используя систему равенств (15), получим

$$|P_j(u_i)| = |a_n(x_i - \theta_i Q^{-\eta_2})^n + a_{n-1}(x_i - \theta_i Q^{-\eta_2})^{n-1} + \dots + a_0|.$$

Раскрывая скобки и группируя члены, имеем оценку

$$|P_j(u_i)| < |P_j(x_i)| + |a_n \sum_{k=1}^n x_i^{n-k} (\theta_i Q^{-\eta_2})^k| + |a_{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} w_i^{n-1-k} (\theta_i Q^{-\eta_2})^k| + \dots + |a_1 \theta_i Q^{-\eta_2}|.$$

Не ограничивая общности [3, с. 19], можно считать  $\max_{0 \leq i \leq n} |a_i| = a_n > 0$ . Тогда из неравенства (14) следует оценка

$$\max(|P_j(u_1)|, \dots, |P_j(u_{s+l})|) < c_5(Q^{-\eta_2} + a_n Q^{-\eta_2}). \quad (16)$$

Если  $a_n > Q^{\eta_2}$ , то оценку (16) можно записать в виде

$$\max(|P_j(u_1)|, \dots, |P_j(u_{s+l})|) < c_6 a_n Q^{-\eta_2}. \quad (17)$$

Рассмотрим многочлен  $R(x) = P_2(x) - P_1(x)$ ,  $\deg R(x) \leq n_1$ . Из условия (17) следует, что для него выполняется следующая система неравенств:

$$|R(u_i)| < |(a_{2n_1} - a_{1n_1})u_i^{n_1} + \dots + (a_{20} - a_{10})| < 2c_7 a_{n_1} Q^{-\eta_2}, \quad i \in \{1, \dots, s+l\}. \quad (18)$$

Обозначим  $s_j = (a_{2j} - a_{1j})$ ,  $j \in \{0, \dots, n_1\}$ . Очевидно равенство  $|R(\bar{z})| = |R(z)|$ ,  $z \in \mathbb{C}$ , в котором  $\bar{z}$  комплексно сопряжено с  $z$ . В таком случае систему неравенств (18) можно записать в виде

$$\begin{cases} |R(u_1)| < |s_{n_1} u_1^{n_1} + \dots + s_0| < 2c_7 a_{n_1} Q^{-\eta_2}, \\ \dots \\ |R(u_{s+l})| < |s_{n_1} u_{s+l}^{n_1} + \dots + s_0| < 2c_7 a_{n_1} Q^{-\eta_2}, \\ |R(\bar{u}_1)| < |s_{n_1} \bar{u}_1^{n_1} + \dots + s_0| < 2c_7 a_{n_1} Q^{-\eta_2}, \\ \dots \\ |R(\bar{u}_s)| < |s_{n_1} \bar{u}_s^{n_1} + \dots + s_0| < 2c_7 a_{n_1} Q^{-\eta_2}. \end{cases} \quad (19)$$

Обозначим через  $|V(u_1, u_2, \dots, u_{s+l})|$  определитель матрицы системы (19). Он имеет следующий вид:

$$|V(u_1, u_2, \dots, u_{s+l})| = \begin{vmatrix} u_1^{n_1} & u_1^{n_1-1} & \dots & u_1 & 1 \\ u_2^{n_1} & u_2^{n_1-1} & \dots & u_2 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{s+l}^{n_1} & u_{s+l}^{n_1-1} & \dots & u_{s+l} & 1 \\ \bar{u}_1^{n_1} & \bar{u}_1^{n_1-1} & \dots & \bar{u}_1 & 1 \\ \bar{u}_2^{n_1} & \bar{u}_2^{n_1-1} & \dots & \bar{u}_2 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \bar{u}_s^{n_1} & \bar{u}_s^{n_1-1} & \dots & \bar{u}_s & 1 \end{vmatrix}.$$

**Л е м м а 2.** *Определитель  $|V(u_1, u_2, \dots, u_{s+l})|$  равен*

$$|V(u_1, u_2, \dots, u_{s+l})| = \prod_{1 \leq i < j \leq s+l} (u_i - u_j) \prod_{i, j \in \{1, s\}} (\bar{u}_i - u_j) \prod_{1 \leq i < j \leq s} (\bar{u}_i - \bar{u}_j). \quad (20)$$

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Определитель  $|V(u_1, u_2, \dots, u_{s+l})|$  является определителем Вандермонда матрицы размера  $n_1 = 2s + l$ . Следовательно, он равен произведению всевозможных различных пар  $\bar{u}_i, u_j$ . Записывая это произведение, мы получим искомое равенство.

Учитывая равенство (20), а также условие (4), имеем

$$|V(u_1, u_2, \dots, u_{s+l})| > \delta_1^{n_1(n_1-1)}.$$

Из системы (19) с помощью формулы Крамера получим оценки

$$|s_i| = \frac{|\Delta_i|}{|V(u_1, u_2, \dots, u_{s+l})|} < c_8 a_{n_1} Q^{-n_2}. \quad (21)$$

Из оценки (21) следует, что количество векторов  $\bar{s} = (s_{n_1}, s_{n_1-1}, \dots, s_0)$  не превосходит  $2c_9 a_{n_1} Q^{-n_1 n_2}$ . Тогда справедливо неравенство

$$\sum_{\bar{s}} \mu \mathcal{L}_{n_1}(Q) < c_{10} Q^{-1-n_1 n_2}. \quad (22)$$

Из неравенства (22) можно посчитать сумму мер по  $\Pi$

$$\sum_{\bar{b}} \sum_{P \in T_n(\bar{b})} \mu \sigma_P(\alpha) \leq \sum_{\Pi} \sum_{\bar{s}} \mu \mathcal{L}_{n_1}(Q) < c_{11} Q^{-1-(n_2+\dots+n_2)} < \frac{1}{4n} \mu \Pi. \quad (23)$$

Очевидно включение

$$\mathcal{L}_n(Q) \subset \sigma_1 \cup \sigma_2,$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  – объединения всех существенных и не существенных областей  $\sigma'_P(\alpha_1)$ . Следовательно, из неравенств (9) и (23) следует оценка

$$\mu \mathcal{L}_n(Q) \leq \frac{1}{4n} \mu \Pi + \frac{1}{4n} \mu \Pi = \frac{1}{2n} \mu \Pi,$$

что совпадает с утверждением теоремы.

**Д о к а з а т е л ь с т в о т е о р е м ы 2.** Рассмотрим множество  $\mathcal{L}'_n(Q) = \Pi, \mathcal{L}_n(Q)$ . Из теоремы 1 следует оценка

$$\mu \mathcal{L}'_n(Q) > \frac{2n-1}{2n} \mu K. \quad (24)$$

На множестве  $\mathcal{L}'_n(Q)$  выполняется условие

$$\min(|P'(x_1)|, \dots, |P'(x_{s+l})|) > \delta_0 Q, \quad \delta_0 > 0.$$

При помощи принципа Дирихле можно показать, что для любой точки  $x \in \mathcal{L}'_n(Q)$  существует многочлен  $P \in P_n(Q)$ , удовлетворяющий системе неравенств

$$\begin{cases} \max(|P(x_1)|, \dots, |P(x_{s+l})|) < c_{12}Q^{-\frac{\mu_1}{s+l}}, \\ \min(|P'(x_1)|, \dots, |P'(x_{s+l})|) > \delta_0 Q, \delta_0 > 0. \end{cases} \quad (25)$$

Рассмотрим систему алгебраических точек  $\alpha_1, \dots, \alpha_t$ . Каждой из этих точек при помощи леммы 1 и системы неравенств (25) поставим в соответствие параллелепипеды

$$\sigma(\alpha_j) = \{x \in \Pi : |x_i - \alpha_{ji}| < 2^{n-1} c_{12} \delta_0 Q^{-1-\frac{\mu_1}{s+l}}, i \in \{1, 2, \dots, s+l\}\}. \quad (26)$$

Очевидно, выполняется условие

$$\mathcal{L}'_n(Q) \subset \bigcup_{j=1}^t \sigma(\alpha_j). \quad (27)$$

Тогда из оценок (24), (26), (27) следуют неравенства

$$\frac{2n-1}{2n} \mu K < \mu \mathcal{L}'_n(Q) \leq \sum_{j=1}^t \sigma(\alpha_j) \leq t c_{13} Q^{-(s+l)-\mu_1} \leq t c_{13} Q^{-1-n},$$

из которых получаем оценку

$$t \geq c_{14} Q^{n+1} \mu \Pi.$$

Теорема доказана.

### Список использованных источников

1. Берник, В. И. Распределение действительных алгебраических чисел произвольной степени в коротких интервалах / В. И. Берник, Ф. Гётце // Изв. РАН. Сер. матем. – 2015. – Т. 79, № 1. – С. 21–42. doi.org/10.4213/im8215
2. Гельфонд, А. О. Трансцендентные и алгебраические числа / А. О. Гельфонд. – М.: ГИИТЛ, 1952. – 224 с.
3. Спринджук, В. Г. Проблема Малера в метрической теории чисел / В. Г. Спринджук. – Минск: Наука и техника, 1967. – 181 с.
4. Ламчановская, М. В. О распределении комплексных алгебраических чисел в кругах малого радиуса на комплексной плоскости / М. В. Ламчановская, Н. И. Калоша // Тр. Ин-та матем. – 2015. – Т. 23, № 1. – С. 84–97.

### References

1. Bernik V. I., Götze F. Distribution of real algebraic numbers of arbitrary degree in short intervals. *Izvestiya: Mathematics*, 2015, vol. 79, no. 1, pp. 18–39. doi.org/10.4213/im8215
2. Gel'fond A. O. Transcendental and algebraic numbers. Moscow, State Publishing House of Technical and Theoretical Literature, 1952. 224 p. (in Russian).
3. Sprindzhuk V. G. Maler's problem in the metric theory of numbers. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1967. 181 p. (in Russian).
4. Lamchanovskaya M. V., Kalosha N. I. Distribution of complex algebraic numbers in small-radius circles on the complex plane. *Trudy Instituta matematiki = Proceedings of the Institute of Mathematics*, 2015, vol. 23, no. 1, pp. 84–97 (in Russian).

### Информация об авторах

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

Жур Максим Анатольевич – аспирант. Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: maksimzhur@gmail.com.

### Information about the authors

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

Zhur Maksim Anatolievich – Postgraduate student. Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maksimzhur@gmail.com.

**Н. П. Можей**

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

### **ТРЕХМЕРНЫЕ НЕРЕДУКТИВНЫЕ ОДНОРОДНЫЕ ПРОСТРАНСТВА НЕРАЗРЕШИМЫХ ГРУПП ЛИ**

*(Представлено академиком В. И. Корзюком)*

**Аннотация.** Целью данной работы является классификация трехмерных нередуктивных однородных пространств, допускающих инвариантные аффинные связности, самих связностей, их тензоров кривизны, кручения и алгебр голономии. В работе рассматривается случай неразрешимой группы Ли преобразований с неразрешимым стабилизатором.

Объектом исследования являются нередуктивные пространства и связности на них. Определены основные понятия: изотропно-точная пара, редуктивное пространство, аффинная связность, тензор кручения, тензор кривизны, алгебра голономии. Приведено в явном виде локальное описание всех трехмерных нередуктивных однородных пространств с неразрешимой группой преобразований и неразрешимым стабилизатором, допускающих инвариантные аффинные связности. Локальная классификация таких пространств эквивалентна описанию соответствующих эффективных пар алгебр Ли. Описаны в явном виде все инвариантные аффинные связности на найденных однородных пространствах, а также тензоры кривизны, кручения, алгебры голономии указанных связностей. Исследования основаны на использовании свойств алгебр Ли, групп Ли и однородных пространств и носят, главным образом, локальный характер.

Особенностью методики, представленной в работе, является использование чисто алгебраического подхода к описанию однородных пространств и связностей на них, а также сочетание различных методов дифференциальной геометрии, теории групп и алгебр Ли и теории однородных пространств. Полученные результаты могут быть использованы при исследовании многообразий, а также иметь приложения в различных областях математики и физики, поскольку многие фундаментальные задачи в этих областях связаны с изучением инвариантных объектов на однородных пространствах.

**Ключевые слова:** аффинная связность, однородное пространство, группа преобразований, алгебра Ли, редуктивное пространство

**Для цитирования:** Можей, Н. П. Трехмерные нередуктивные однородные пространства неразрешимых групп Ли // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 20–25.

**Natalya P. Mozhey**

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

### **THREE-DIMENSIONAL NON-REDUCTIVE HOMOGENEOUS SPACES OF UNSOLVABLE LIE GROUPS**

*(Communicated by Academician Victor I. Korzyuk)*

**Abstract.** The purpose of the work is a description of three-dimensional non-reductive homogeneous spaces that allow invariant affine connections together with their curvature and torsion tensors, holonomy algebras. We are concerned with the case, when Lie group of transformations is unsolvable and a stabilizer is unsolvable too.

An object of investigation is concerned with non-reductive spaces and connections on them. The basic notions, such as an isotropically-faithful pair, a reductive space, an affine connection, curvature and torsion tensors, and holonomy algebra are defined. The local description of three-dimensional non-reductive homogeneous spaces with unsolvable Lie group of transformations and an unsolvable stabilizer, which allow affine connections, is given. The local classification of homogeneous spaces is equivalent to the description of the effective pairs of Lie algebras. All invariant affine connections on those spaces are described, curvature and torsion tensors, holonomy algebras are found. Studies are based on the use of properties of Lie algebras and groups, as well as homogeneous spaces and they are mainly local in character.

The features of the methods presented in the work is the application of a purely algebraic approach to the description of homogeneous spaces and connections on them, as well as the combination of methods of differential geometry, the theory of Lie groups and algebras and the theory of homogeneous spaces. The results can be used in the study of manifolds and can find

application in various areas of mathematics and physics, since many fundamental problems in these areas relate to the investigation of invariant objects on homogeneous spaces.

**Keywords:** affine connection, homogeneous space, transformation group, Lie algebra, reductive space

**For citation:** Mozhey N. P. Three-dimensional non-reductive homogeneous spaces of unsolvable Lie groups. Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 20–25 (in Russian).

**Введение.** В теории однородных пространств рассматриваются как задача описания инвариантных связностей на данном однородном пространстве, так и задача перевода на алгебраический язык понятий дифференциальной геометрии для данной инвариантной связности. Первая задача многими математиками решалась в основном в части выяснения вопроса о возможности введения хотя бы одной связности. В каком случае однородное пространство допускает инвариантную аффинную связность? Если существует хотя бы одна инвариантная связность, то пространство является изотропно-точным, но обратное неверно [1]. Возможностью построения на однородном пространстве инвариантной аффинной связности задавался П. К. Рашевский, к его построениям несколько позже пришел К. Номидзу [2], установивший взаимно-однозначное соответствие между инвариантными аффинными связностями на многообразии и билинейными функциями. Большой вклад в развитие теории связностей внесли также работы Э. Картана, А. П. Нордена, М. Куриты, А. П. Широкова, Э. Б. Винберга, Ш. Кобаяси и др. Если однородное пространство является редуцированным, то оно всегда допускает инвариантную связность [2]. Трехмерные редуцированные пространства с неразрешимой группой преобразований и неразрешимым стабилизатором и связности на них изучались в [3], вопрос же явного нахождения всех нередуцированных однородных пространств и существования связностей на этих пространствах остается открытым.

Целью данной работы является классификация трехмерных нередуцированных однородных пространств с неразрешимой группой преобразований и неразрешимым стабилизатором, допускающих инвариантные аффинные связности, самих связностей, их тензоров кривизны, кручения и алгебр голономии. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: получить классификацию трехмерных изотропно-точных однородных пространств; выделить однородные пространства с неразрешимой группой преобразований и неразрешимым стабилизатором, не являющиеся редуцированными; найти пространства, допускающие инвариантную аффинную связность; описать все инвариантные аффинные связности на каждом найденном однородном пространстве; найти тензоры кривизны, кручения, алгебры голономии указанных связностей.

**Основные определения.** Пусть  $M$  – дифференцируемое многообразие, на котором транзитивно действует группа  $\bar{G}$ ,  $(M, \bar{G})$  – однородное пространство,  $G = \bar{G}_x$  – стабилизатор произвольной точки  $x \in M$ . Проблема классификации однородных пространств  $(M, \bar{G})$  равносильна классификации (с точностью до эквивалентности) пар групп Ли  $(\bar{G}, G)$ , где  $G \subset \bar{G}$ , так как многообразие  $M$  может быть отождествлено с многообразием левых смежных классов  $\bar{G}/G$  [4]. Опишем локально однородные пространства и связности на них. Необходимое условие существования аффинной связности состоит в том, что представление изотропии для  $G$  должно быть точным, если  $\bar{G}$  эффективна на  $\bar{G}/G$  [2]. Пусть  $\bar{\mathfrak{g}}$  – алгебра Ли группы Ли  $\bar{G}$ , а  $\mathfrak{g}$  – подалгебра, соответствующая подгруппе  $G$ . Пара  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$  алгебр Ли называется *эффективной*, если подалгебра  $\mathfrak{g}$  не содержит отличных от нуля идеалов  $\bar{\mathfrak{g}}$ . Изотропное действие группы  $G$  на касательном пространстве  $T_x M$  – это фактордействие присоединенного действия  $G$  на  $\bar{\mathfrak{g}}$ :  $s \cdot (x + \mathfrak{g}) = (Ads)(x) + \mathfrak{g}$  для всех  $s \in G, x \in \bar{\mathfrak{g}}$ . При этом алгебра  $\mathfrak{g}$  действует на  $T_x M = \bar{\mathfrak{g}}/\mathfrak{g}$ :  $x \cdot (y + \mathfrak{g}) = [x, y] + \mathfrak{g}$  для всех  $x \in \bar{\mathfrak{g}}, y \in \bar{\mathfrak{g}}$ . Пара  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$  называется *изотропно-точной*, если точно изотропное представление  $\mathfrak{g}$ . Однородное пространство  $\bar{G}/G$  *редуктивно*, если алгебра Ли  $\bar{\mathfrak{g}}$  для  $\bar{G}$  может быть разложена в прямую сумму векторных пространств – алгебры Ли  $\mathfrak{g}$  для  $G$  и  $\text{ad}(G)$ -инвариантного подпространства  $\mathfrak{m}$ , т. е. если  $\bar{\mathfrak{g}} = \mathfrak{g} + \mathfrak{m}$ ,  $\mathfrak{g} \cap \mathfrak{m} = 0$ ;  $\text{ad}(G)\mathfrak{m} \subset \mathfrak{m}$  (второе условие влечет  $[\mathfrak{g}, \mathfrak{m}] \subset \mathfrak{m}$  и наоборот, если  $G$  связна), в противном случае пространство не является редуцированным. В любом из следующих случаев пространство является редуцированным [2]:  $G$  компактна;  $G$  связна, и  $\mathfrak{g}$  редуцировна в  $\bar{\mathfrak{g}}$ ;  $G$  – дискретная подгруппа  $\bar{G}$ . Там, где это не будет вызывать разночтения, будем отождествлять подпространство, дополнительное к  $\mathfrak{g}$  в  $\bar{\mathfrak{g}}$ , и факторпространство  $\mathfrak{m} = \bar{\mathfrak{g}}/\mathfrak{g}$ .

*Аффинной связностью* на паре  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$  называется такое отображение  $\Lambda: \bar{\mathfrak{g}} \rightarrow \mathfrak{gl}(\mathfrak{m})$ , что его ограничение на  $\mathfrak{g}$  есть изотропное представление подалгебры, а все отображение является  $\mathfrak{g}$ -инвариантным. Инвариантные аффинные связности на однородном пространстве  $(M, \bar{G})$  находятся во взаимно однозначном соответствии [5] с аффинными связностями на паре  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$ . Если  $\bar{G}/G$  редуктивно, то оно всегда допускает инвариантную связность, а линейное представление изотропии для  $G$  всегда точное. Тензоры кривизны и кручения однозначно определяются тензорами на касательном пространстве к многообразию, причем они инвариантны относительно изотропного действия. Тензор кручения  $T \in \text{Inv}T_2^1(\mathfrak{m})$  и тензор кривизны  $R \in \text{Inv}T_3^1(\mathfrak{m})$  имеют вид:  $T(x_m, y_m) = \Lambda(x)y_m - \Lambda(y)x_m - [x, y]_m$ ,  $R(x_m, y_m) = [\Lambda(x), \Lambda(y)] - \Lambda([x, y])$  для всех  $x, y \in \bar{\mathfrak{g}}$ . Алгебра Ли  $\mathfrak{h}^*$  группы голономии инвариантной связности  $\Lambda: \bar{\mathfrak{g}} \rightarrow \mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$  на паре  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$  – это подалгебра алгебры Ли  $\mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$  вида  $V + [\Lambda(\bar{\mathfrak{g}}), V] + [\Lambda(\bar{\mathfrak{g}}), [\Lambda(\bar{\mathfrak{g}}), V]] + \dots$ , где  $V$  – подпространство, порожденное множеством  $\{[\Lambda(x), \Lambda(y)] - \Lambda([x, y]) \mid x, y \in \bar{\mathfrak{g}}\}$ . Положим  $\mathfrak{a}$  равной подалгебре в  $\mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$ , порожденной  $\{\Lambda(x) \mid x \in \bar{\mathfrak{g}}\}$ . Будем говорить, что связность нормальна, если  $\mathfrak{h}^* = \mathfrak{a}$ .

**Классификация нередуктивных однородных пространств.** Будем описывать пару  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$  при помощи таблицы умножения алгебры Ли  $\bar{\mathfrak{g}}$ , через  $\{e_1, \dots, e_n\}$  обозначим базис  $\bar{\mathfrak{g}}$  ( $n = \dim \bar{\mathfrak{g}}$ ). Будем полагать, что подалгебра Ли  $\mathfrak{g}$  порождается векторами  $e_1, \dots, e_{n-3}$ , а  $\{u_1 = e_{n-2}, u_2 = e_{n-1}, u_3 = e_n\}$  – базис  $\mathfrak{m}$ . Для нумерации подалгебр используем запись  $d.n$ , а для нумерации пар – запись  $d.n.m$ , соответствующие приведенным в [6], здесь  $d$  – размерность подалгебры,  $n$  – номер подалгебры в  $\mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$ , а  $m$  – номер пары  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$ .

**Т е о р е м а.** *Трехмерные нередуктивные однородные пространства, допускающие инвариантную аффинную связность, такие, что  $\bar{\mathfrak{g}}$  и  $\mathfrak{g}$  неразрешимы, локально имеют вид 6.3.2 или 5.3.2, где*

6.3.2	$e_1$	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	$e_6$	$u_1$	$u_2$	$u_3$
$e_1$	0	$2e_2$	$-2e_3$	0	$-e_5$	$e_6$	0	$u_2$	$-u_3$
$e_2$	$-2e_2$	0	$e_1$	0	$-e_6$	0	0	0	$u_2$
$e_3$	$2e_3$	$-e_1$	0	0	0	$-e_5$	0	$u_3$	0
$e_4$	0	0	0	0	$-e_5$	$-e_6$	0	$u_2$	$u_3$
$e_5$	$e_5$	$e_6$	0	$e_5$	0	0	0	$u_1 + 3e_4 + e_1$	$2e_3$
$e_6$	$-e_6$	0	$e_5$	$e_6$	0	0	0	$2e_2$	$u_1 + 3e_4 - e_1$
$u_1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$u_2$	$-u_2$	0	$-u_3$	$-u_2$	$-u_1 - 3e_4 - e_1$	$-2e_2$	0	0	0
$u_3$	$u_3$	$-u_2$	0	$-u_3$	$-2e_3$	$-u_1 - 3e_4 + e_1$	0	0	0
5.3.2.	$e^1$	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	$u_1$	$u_2$	$u_3$	
$e_1$	0	0	$e_2$	0	$e_1$	$-3e_1$	$-(1/2)e_5 + (1/2)u_1$	$-e_4$	
$e_2$	0	0	0	$e_1$	$-e_2$	$-3e_2$	$-e_3$	$(1/2)e_5 + (1/2)u_1$	
$e_3$	$-e_2$	0	0	$e_5$	$-2e_3$	0	0	$u_2$	
$e_4$	0	$-e_1$	$-e_5$	0	$2e_4$	0	$u_3$	0	
$e_5$	$-e_1$	$e_2$	$2e_3$	$-2e_4$	0	0	$u_2$	$-u_3$	
$u_1$	$3e_1$	$3e_2$	0	0	0	0	$-3u_2$	$-3u_3$	
$u_2$	$(1/2)e_5 - (1/2)u_1$	$e_3$	0	$-u_3$	$-u_2$	$3u_2$	0	0	
$u_3$	$e_4$	$-(1/2)e_5 - (1/2)u_1$	$-u_2$	0	$u_3$	$3u_3$	0	0	

**З а м е ч а н и е.** Алгебра 5.3.2 является подалгеброй алгебры Ли 6.3.2 в базисе  $\{e_5, e_6, e_2, e_3, e_1, -u_1 - 3e_4, -u_2/2, -u_3/2\}$ . Далее будем использовать собственный базис пары  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$ .

Заметим также, что  $\mathfrak{g}$  сопряжена одной и только одной из следующих подалгебр в  $\mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$ :

$$5.3. \begin{bmatrix} u & v \\ x & y \\ z & -x \end{bmatrix}, \quad 6.3. \begin{bmatrix} v & w \\ x & z \\ y & u \end{bmatrix}.$$

Предполагается, что переменные обозначены латинскими буквами и принадлежат  $\mathbb{R}$ . Базис подалгебры, по умолчанию, будем выбирать, придав одной из латинских переменных значение 1, а остальным 0, нумерация базисных векторов соответствует алфавиту. В дальнейшем если на параметры, появляющиеся в процессе классификации, накладываются дополнительные условия, то они записываются после таблицы умножения. В противном случае предполагается, что параметры пробегает все  $\mathbb{R}$ .

Для получения указанного результата сначала найдены трехмерные изотропно-точные пары. Для этого классифицированы (с точностью до изоморфизма) все точные трехмерные  $\mathfrak{g}$ -модули  $U$  (это эквивалентно классификации всех подалгебр в  $\mathfrak{gl}(3, \mathbb{R})$  с точностью до сопряженности), а далее классифицированы (с точностью до эквивалентности) все пары  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$ , такие, что  $\mathfrak{g}$ -модули  $\bar{\mathfrak{g}}/\mathfrak{g}$  и  $U$  эквивалентны (с подробным описанием можно ознакомиться в [6]). Далее выбраны нередуктивные пары, т. е. те, для которых не существует разложения  $\bar{\mathfrak{g}} = \mathfrak{g} + \mathfrak{m}$ ,  $\mathfrak{g} \cap \mathfrak{m} = 0$ , так как не выполняется условие  $[\mathfrak{g}, \mathfrak{m}] \subset \mathfrak{m}$ . Из полученных пар выбраны пары с неразрешимыми алгеброй  $\bar{\mathfrak{g}}$  и подалгеброй  $\mathfrak{g}$  и найдены аффинные связности, соответственно, определены пары, допускающие инвариантную связность.

Действительно, рассмотрим, например, случай, когда  $\mathfrak{g}$  имеет вид 6.3. Пусть  $\mathfrak{h}$  – нильпотентная подалгебра, порожденная векторами  $e_1$  и  $e_4$ . Имеем  $\mathfrak{g}^{(0,0)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_1 \oplus \mathbb{R}e_4$ ,  $\mathfrak{g}^{(2,0)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_2$ ,  $\mathfrak{g}^{(-2,0)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_3$ ,  $U^{(0,0)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}u_1$ ,  $\mathfrak{g}^{(-1,-1)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_5$ ,  $U^{(1,1)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}u_2$ ,  $\mathfrak{g}^{(1,-1)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_6$ ,  $U^{(-1,1)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}u_3$ . Отсюда следует, что  $[u_1, u_2] = \alpha u_2$ ,  $[u_1, u_3] = \beta u_3$ ,  $[u_2, u_3] = 0$ . Из тождества Якоби получим, что  $[e_5, u_2] = pe_1 + A$ ,  $[e_5, u_3] = 2pe_3$ ,  $[e_6, u_2] = 2pe_2$ ,  $[e_6, u_3] = -pe_1 + A$ ,  $[u_1, u_2] = 0$ ,  $[u_1, u_3] = 0$ ,  $[u_2, u_3] = 0$ , где  $A = 3pe_4 + u_1$ . При  $p = 0$  пара является редуктивной и не входит в рассматриваемый в работе класс, при  $p \neq 0$  пара  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$  эквивалентна паре 6.3.2 при помощи  $\pi: \bar{\mathfrak{g}}_2 \rightarrow \bar{\mathfrak{g}}$ ,  $\pi(e_i) = e_i$ ,  $i = \overline{1, 6}$ ,  $\pi(u_j) = (1/p)u_j$ ,  $j = \overline{1, 3}$ . Поскольку  $\bar{\mathfrak{g}}_1$  редуктивна, а  $\bar{\mathfrak{g}}_2$  не редуктивна, пары не эквивалентны. В случае 6.3.2 разложение Леви  $\bar{\mathfrak{g}}$  имеет вид  $\{\{u_1\}, \{-4e_1, 2e_6, -2u_2, -4e_2, 2e_5, -2u_3, -4e_3, -e_1 - 3e_4 - u_1\}\}$ , а разложение Леви  $\mathfrak{g} = \{\{e_4, 2e_5, 2e_6\}, \{-4e_1 + 2e_5, -4e_2 + 2e_6, -4e_3\}\}$ . Пусть здесь и далее

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

для некоторых  $p_{i,j}, q_{i,j}, r_{i,j} \in \mathbb{R}$  (при  $i, j = \overline{1, 3}$ ). Однозначно определены  $\Lambda(e_i)$ ,  $i = \overline{1, 6}$ , так как ограничение отображения  $\Lambda$  на  $\mathfrak{g}$  есть изотропное представление подалгебры, отображение  $\Lambda$  является  $\mathfrak{g}$ -инвариантным, тогда  $[\Lambda(e_2), \Lambda(u_1)] = \Lambda([e_2, u_1]) \Rightarrow [\Lambda(e_2), \Lambda(u_1)] = 0$ , имеем  $p_{3,1} = p_{3,2} = p_{1,2} = 0$ ,  $p_{3,3} = p_{2,2}$ . Поскольку  $[\Lambda(e_1), \Lambda(u_1)] = \Lambda([e_1, u_1]) \Rightarrow [\Lambda(e_1), \Lambda(u_1)] = 0$ , получаем, что  $p_{1,3} = p_{2,1} = p_{2,3} = 0$ . Так как  $[\Lambda(e_5), \Lambda(u_1)] = \Lambda([e_5, u_1]) \Rightarrow [\Lambda(e_5), \Lambda(u_1)] = 0$ ,  $p_{2,2} = p_{1,1}$ . Если  $[\Lambda(e_2), \Lambda(u_2)] = 0$ , то  $q_{3,1} = q_{3,2} = q_{1,2} = 0$ ,  $q_{3,3} = q_{2,2}$ . Поскольку  $[\Lambda(e_1), \Lambda(u_2)] = \Lambda(u_2)$ ,  $q_{1,1} = q_{2,2} = q_{2,3} = 0$ . Так как  $[\Lambda(e_3), \Lambda(u_2)] = \Lambda(u_3)$ ,  $r_{1,1} = r_{1,3} = r_{2,1} = r_{2,2} = r_{2,3} = r_{3,2} = r_{3,3} = 0$ ,  $r_{3,1} = q_{2,1}$ ,  $r_{1,2} = -q_{1,3}$ . Если  $[\Lambda(e_4), \Lambda(u_2)] = \Lambda(u_2)$ , то  $r_{1,2} = 0$ . Поскольку  $[\Lambda(e_5), \Lambda(u_2)] = \Lambda(u_1) + \Lambda(e_1) + 3\Lambda(e_4)$ , имеем  $p_{1,1} = r_{3,1} = -2$ . Получим, что аффинная связность следующая:

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

(для остальных базисных векторов условия выполняются). Тензоры кривизны и кручения получаются нулевыми, алгебра голономии также нулевая.

В случае, когда  $\mathfrak{g}$  имеет вид 5.3,  $\mathfrak{h}$  порождена вектором  $e_5$ . Имеем  $\mathfrak{g}^{(-1)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_1$ ,  $\mathfrak{g}^{(1)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_2$ ,  $\mathfrak{g}^{(2)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_3$ ,  $\mathfrak{g}^{(-2)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_4$ ,  $\mathfrak{g}^{(0)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}e_5$ ,  $U^{(0)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}u_1$ ,  $U^{(1)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}u_2$ ,  $U^{(-1)}(\mathfrak{h}) = \mathbb{R}u_3$ . Тогда  $[u_1, u_2] = a_2e_2 + \alpha_2u_2$ ,  $[u_1, u_3] = b_1e_1 + \beta_3u_3$ ,  $[u_2, u_3] = c_5e_5 + \gamma_1u_1$ . Пусть  $[e_1, u_3] = pe_4$ , в силу тождества Якоби  $a_2 = -3p\gamma_1/2$ ,  $\alpha_2 = 0$ ,  $b_1 = 3p\gamma_1/2$ ,  $\beta_3 = 3p$ ,  $c_5 = 3p\gamma_1/2$ . При  $p = 0$  отображение  $\pi: \bar{\mathfrak{g}}_1 \rightarrow \bar{\mathfrak{g}}$ ,  $\pi(e_i) = e_i$ ,  $i = 1, 5$ ,  $\pi(u_1) = u_1$ ,  $\pi(u_2) = u_2 - \gamma_1e_2$ ,  $\pi(u_3) = u_3 + \gamma_1e_1$ , покажет, что пара является редуцирующей и не входит в рассматриваемый в работе класс, при  $p \neq 0$  пара  $(\bar{\mathfrak{g}}, \mathfrak{g})$  эквивалентна паре 5.3.2 посредством  $\pi: \bar{\mathfrak{g}}_2 \rightarrow \bar{\mathfrak{g}}$ ,  $\pi(e_1) = (1/3)e_1$ ,  $\pi(u_1) = -(p/2)u_1 - (3p/2)e_5$ ,  $\pi(e_2) = (1/3)e_2$ ,  $\pi(u_2) = 3pu_2 + (1/3)e_2$ ,  $\pi(e_3) = e_3$ ,  $\pi(u_3) = 3pu_3 - (p/6)e_1$ ,  $\pi(e_4) = e_4$ ,  $\pi(e_5) = e_5$ . Поскольку  $\bar{\mathfrak{g}}_2$  проста, а  $\bar{\mathfrak{g}}_1$  нет, найденные пары не эквивалентны. В случае 5.3.2 разложение Леви подалгебры  $\mathfrak{g} - \{e_1, e_2\}, \{-(1/2)e_1 + e_5, e_2 - 2e_3, 2e_4\}$ . Так как  $[\Lambda(e_1), \Lambda(u_1)] = \Lambda([e_1, u_1]) \Rightarrow [\Lambda(e_1), \Lambda(u_1)] = -3\Lambda(e_1)$ , имеем  $p_{2,2} = p_{1,1} - 3$ ,  $p_{2,3} = p_{2,1} = p_{3,1} = 0$ . Поскольку  $[\Lambda(e_2), \Lambda(u_1)] = \Lambda([e_2, u_1]) \Rightarrow [\Lambda(e_2), \Lambda(u_1)] = -3\Lambda(e_2)$ ,  $p_{3,3} = p_{1,1} - 3$ ,  $p_{3,2} = 0$ . Так как  $[\Lambda(e_3), \Lambda(u_1)] = 0$ , то  $p_{1,2} = 0$ . Если  $[\Lambda(e_4), \Lambda(u_1)] = 0$ , то  $p_{1,3} = 0$ . Поскольку  $[\Lambda(e_2), \Lambda(u_2)] = -\Lambda(e_3)$ ,  $q_{3,1} = q_{3,2} = 0$ ,  $q_{3,3} = q_{1,1}$ ,  $q_{2,1} = 2$ . Так как  $[\Lambda(e_1), \Lambda(u_2)] = (1/2)\Lambda(u_1) - (1/2)\Lambda(e_5)$ ,  $q_{1,1} = 2$ ,  $q_{2,2} = q_{1,1}$ ,  $q_{2,3} = 0$ . Если  $[\Lambda(e_3), \Lambda(u_2)] = 0$ , то  $q_{1,2} = 0$ . Поскольку  $[\Lambda(e_4), \Lambda(u_2)] = \Lambda(u_3)$ ,  $r_{1,1} = 0$ ,  $r_{1,2} = q_{1,3}$ ,  $r_{1,3} = r_{2,1} = r_{2,2} = r_{2,3} = 0$ ,  $r_{3,1} = 2$ ,  $r_{3,2} = r_{3,3} = 0$ . Так как  $[\Lambda(e_5), \Lambda(u_2)] = \Lambda(u_2)$ ,  $p_{1,1} = 0$ . Получим, что аффинная связность имеет вид

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

для любого  $r_{1,2} \in \mathbb{R}$  (для остальных базисных векторов условия выполняются). Тензор кривизны –

$$R(u_1, u_2) = [\Lambda(u_1), \Lambda(u_2)] - \Lambda([u_1, u_2]) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -6r_{1,2} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad R(u_1, u_3) = [\Lambda(u_1), \Lambda(u_3)] - \Lambda([u_1, u_3]) = \begin{pmatrix} 0 & 6r_{1,2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$R(u_2, u_3) = [\Lambda(u_2), \Lambda(u_3)] - \Lambda([u_2, u_3]) = \begin{pmatrix} -4r_{1,2} & 0 & 0 \\ 0 & 2r_{1,2} & 0 \\ 0 & 0 & 2r_{1,2} \end{pmatrix}.$$

Тензор кручения –  $T(u_1, u_2) = T(u_1, u_3) = 0$ ,  $T(u_2, u_3) = \Lambda(u_2)(u_3)_m - \Lambda(u_3)(u_2)_m - [u_2, u_3]_m = (-2r_{1,2}, 0, 0)$ . При  $r_{1,2} \neq 0$  алгебра, порожденная множеством  $V = \{[\Lambda(x), \Lambda(y)] - \Lambda([x, y]) \mid x, y \in \bar{\mathfrak{g}}\}$ , т. е.  $R(u_i, u_j)$ , имеет вид

$$\begin{pmatrix} 2p_1 & p_2 & p_3 \\ 0 & -p_1 & 0 \\ 0 & 0 & -p_1 \end{pmatrix}, \quad p_1, p_2, p_3 \in \mathbb{R},$$

она не совпадает с алгеброй голономии (не является совершенной), так как алгебра голономии –  $\mathfrak{sl}(3, \mathbb{R})$ . В данном случае  $\mathfrak{a}_{\bar{\mathfrak{g}}} = \Lambda(\bar{\mathfrak{g}})$  и  $\mathfrak{h}^* = \mathfrak{a}_{\bar{\mathfrak{g}}}$ , т. е. связность нормальна. При  $r_{1,2} = 0$  алгебра голономии нулевая.

Прямыми вычислениями получаем, что других трехмерных нередуцируемых неразрешимых пар, допускающих инвариантные связности, кроме представленных в теореме, не существует.

**Заключение.** Приведено локальное описание всех трехмерных нередуцируемых однородных пространств с неразрешимой группой преобразований и неразрешимым стабилизатором, допускающих инвариантные аффинные связности. Локальная классификация однородных пространств эквивалентна описанию эффективных пар алгебр Ли. Описаны в явном виде все инвариантные аффинные связности на таких однородных пространствах, найдены тензоры кривизны, кручения, алгебры голономии указанных связностей. Исследования основаны на использовании свойств алгебр Ли, групп Ли и однородных пространств и носят, главным образом, локальный характер. Особенностью методов, представленных в работе, является применение чисто алгебраического подхода к описанию многообразий и связностей на них, а также сочетание различных методов дифференциальной геометрии, теории групп и алгебр Ли и теории однородных пространств. Полученные результаты могут быть использованы при исследовании многообра-

зий, а также иметь приложения в различных областях математики и физики, поскольку многие фундаментальные задачи в этих областях связаны с изучением инвариантных объектов на однородных пространствах.

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

**Acknowledgements.** The author is grateful to his teacher Boris Petrovich Komrakov for posing the problem and for useful remarks.

### Список использованных источников

1. Можей, Н. П. Трехмерные однородные пространства, не допускающие инвариантных связностей / Н. П. Можей // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Математика. Механика. Информатика. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 413–421.
2. Кобаяси, Ш. Основы дифференциальной геометрии: в 2 т. / Ш. Кобаяси, К. Номидзу. – М.: Наука, 1981.
3. Можей, Н. П. Нормальные связности на редуктивных однородных пространствах с неразрешимой группой преобразований / Н. П. Можей // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 28–36.
4. Онищик, А. Л. Топология транзитивных групп Ли преобразований / А. Л. Онищик. – М.: Физ.-мат. лит., 1995. – 344 с.
5. Nomizu, K. Invariant affine connections on homogeneous spaces / K. Nomizu // Amer. J. Math. – 1954. – Vol. 76, N 1. – P. 33–65. doi.org/10.2307/2372398
6. Можей, Н. П. Трехмерные изотропно-точные однородные пространства и связности на них / Н. П. Можей. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. – 394 с.

### References

1. Mozhey N. P. Three-dimensional Homogeneous Spaces, Not Admitting Invariant Connections. *The Journal Saratov University News. New Series. Series Mathematics. Mechanics. Informatics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 413–421. doi.org/10.18500/1816-9791-2016-16-4-413-421 (in Russian).
2. Kobayashi Sh., Nomizu K. Foundations of differential geometry. New York, Interscience Publishers, 1963. 340 p.
3. Mozhey N.P. Normal connections on reductive homogeneous spaces with an unsolvable transformation group. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 6, pp. 28–36 (in Russian).
4. Onishchik A. L. *Topology of transitive transformation groups*. Moscow, Fizmatlit Publishing Company, 1995. 384 p. (in Russian).
5. Nomizu K. Invariant affine connections on homogeneous spaces. *American Journal of Mathematics*, 1954, vol. 76. no. 1, pp. 33–65. doi.org/10.2307/2372398
6. Mozhey N. P. *Three-dimensional isotropically-faithful homogeneous spaces and connections on them*. Kazan, Publisher University of Kazan, 2015. 394 p. (in Russian).

### Информация об авторе

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

### Information about the author

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

**ИНФОРМАТИКА**  
**INFORMATICS**

УДК 004.9, 004.94

Поступило в редакцию 13.03.2017

Received 13.03.2017

**Академик А. Ф. Чернявский, А. А. Коляда***Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь***ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КОДА МОДУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ СЧИСЛЕНИЯ  
В ОБОБЩЕННЫЙ ПОЗИЦИОННЫЙ КОД**

**Аннотация.** Сообщение посвящено проблеме построения полиадической интегрально-характеристической базы модулярной арифметики. В частности, получены расчетные соотношения для преобразования модулярного кода (МК) в код обобщенной позиционной системы счисления (ОПСС) и на их основе синтезированы последовательная и параллельная конфигурации соответствующей процедуры. Обладая модульной структурой, разработанные алгоритмы просты в реализации. Они включают лишь операции вычитания с умножением на константы по модулям применяемого базиса. Вычислительная сложность последовательной и параллельной реализаций преобразования МК в код ОПСС по предложенным алгоритмам составляет соответственно  $O(k^2)$  и  $O(k)$  модульных операций ( $k$  – мощность базиса систем счисления).

**Ключевые слова:** модулярная система счисления, модулярный код, обобщенная позиционная система счисления, полиадическая система счисления, полиадический код, интегральные характеристики модулярного кода

**Для цитирования:** Чернявский, А. Ф. Преобразование кода модулярной системы счисления в обобщенный позиционный код / А. Ф. Чернявский, А. А. Коляда // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 26–30.

**Academician Aleksandr F. Chernyavsky, Andrei A. Kolyada***A. N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus***CONVERSION OF A MODULAR NUMBER SYSTEM CODE INTO A GENERALIZED POSITION CODE**

**Abstract.** The article is devoted to the problem of constructing an integrated and characteristic base of modular arithmetic. In particular, calculation estimates are obtained for conversion of a modular code (MC) into a code of a generalized positional number system (GPNS) and based on them the sequential and parallel configurations of the appropriate procedure are synthesized. With its modular structure, the developed algorithms are easy to implement. They include subtraction with multiplication by constants used by the modules of the basis. Computational complexity of sequential and parallel implementations of conversion of MC into the GPNS code according to the proposed algorithms is  $O(k^2)$  and  $O(k)$  of modular operations ( $k$  is the power of the basis of the number system) respectively.

**Keywords:** modular number system, modular code, generalized positional number system, polyadic number system, polyadic code, integral characteristics of modular code

**For citation:** Chernyavsky A. F., Kolyada A. A. Conversion of a modular number system code into a generalized position code. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 26–30 (in Russian).

Ключевым компонентом процесса компиляции оптимальной конфигурации модулярной арифметики (МА) для того или иного приложения является формирование требуемой интегрально-характеристической базы. Решение данной задачи предполагает исследование особенностей и проведение структурно-операционного анализа целевых функций МА-приложения и синтез на этой основе подходящего адаптированного набора интегральных характеристик модулярного кода (МК), а также связанной с ними позиционной формы чисел для разработки ис-

комой версии МА. При решении обозначенной задачи используется ряд основополагающих критериев, нацеленных на оптимизацию наиболее важных для рассматриваемого класса МА-приложений характеристик создаваемой компьютерно-арифметической базы. Примерами таких характеристик могут служить: уровень сложности расчетных соотношений для базовых интегральных характеристик МК (ИХМК), эффективность применяемой позиционной формы модулярных чисел, затраты на реализацию синтезированных в рамках построенной интегрально-характеристической базы немодульных процедур, степень приспособленности МА к передовым параллельным вычислительным технологиям, к оперированию в диапазонах больших чисел и т. д.

Настоящее сообщение посвящено проблематике построения интегрально-характеристической базы МА на основе полиадической системы счисления, называемой также системой счисления со смешанным основанием или обобщенной позиционной системой счисления (ОПСС) [1–6].

В ОПСС с базисом  $\mathbf{M} = \{m_1, m_2, \dots, m_k\}$ , состоящим из  $k > 1$  модулей  $m_1, m_2, \dots, m_k$  неотрицательное целое число (ЦЧ)  $X$  представляется в виде

$$X = \sum_{i=1}^k M_{i-1} x_i, \tag{1}$$

где  $X \in \mathbf{Z}_{M_k}$ ; через  $\mathbf{Z}_m$  обозначается множество  $\{0, 1, \dots, m - 1\}$  ( $m$  – натуральное число);  $X = \sum_{i=1}^k M_{i-1} x_i$  ( $M_0 = 1, M_{i-1} = \prod_{j=1}^{i-1} m_j$  ( $i \neq 1$ );  $x_i \in \mathbf{Z}_{m_i}$ ). В исследованиях по проблематике немодульных операций цифры полиадического кода  $\langle x_k \ x_{k-1} \dots x_1 \rangle$ , определяемого соотношением (1), выполняют роль ИХМК. Главными достоинствами полиадических версий МА являются:

полнота информации о числе  $X$ , включая его величину и знак, содержащейся в обобщенном позиционном коде  $\langle x_k \ x_{k-1} \dots x_1 \rangle$ ;

простота и высокий уровень модульности последовательных реализаций преобразования МК в код ОПСС, а также полиадической формы (1) ЦЧ;

минимизация количества используемых констант.

Обозначим через  $|x|_m$  элемент  $\mathbf{Z}_m$ , сравнимый с  $x$  (в общем случае рациональным числом), и пусть ЦЧ  $X \in \mathbf{Z}_{M_k}$  задано кодом  $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k)$  модулярной системы счисления с базисом  $(\chi_i = |X|_{m_i}$  ( $i = \overline{1, k}$ )), тогда коэффициенты полиадической формы (1) числа  $X = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k)$  могут быть получены по следующей рекурсивной схеме:

$$\langle X^{(1)} = X, x_1 = |X^{(1)}|_{m_1}; X^{(2)} = m_1^{-1}(X^{(1)} - x_1), x_2 = |X^{(2)}|_{m_2}; X^{(3)} = m_2^{-1}(X^{(2)} - x_2), x_3 = |X^{(3)}|_{m_3}; \dots; X^{(k)} = m_{k-1}^{-1}(X^{(k-1)} - x_{k-1}), x_k = |X^{(k)}|_{m_k} \rangle. \tag{2}$$

Развернутый (нерекурсивный) эквивалент записи чисел  $X^{(i)}$  из (2) имеет вид

$$X^{(1)} = X, X^{(i)} = m_{i-1}^{-1}(m_{i-2}^{-1}(\dots m_2^{-1}(m_1^{-1}(X - x_1) - x_2) \dots - x_{i-2}) - x_{i-1}) \quad (i = \overline{2, k}). \tag{3}$$

Переход в (3) к остаткам по модулям базиса  $\mathbf{M}$  дает (см. (2)) результирующее правило расчета цифр полиадического кода  $\langle x_k \ x_{k-1} \dots x_1 \rangle_{\mathbf{M}}$  ЦЧ  $X$  по его МК  $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k)$ :

$$x_1 = \chi_1, x_i = ||m_{i-1}^{-1}|_{m_i}|| |m_{i-2}^{-1}|_{m_i}|| |m_{i-3}^{-1}|_{m_i}|| \dots ||m_2^{-1}|_{m_i}|| |m_1^{-1}|_{m_i}|| \chi_i - \chi_1 |_{m_i} |_{m_i} - x_2 |_{m_i} |_{m_i} - \dots - x_{i-3} |_{m_i} |_{m_i} - x_{i-2i-3} |_{m_i} |_{m_i} - x_{i-1i-3} |_{m_i} |_{m_i} \quad (i = \overline{2, k}). \tag{4}$$

Используя набор констант  $m_{i,l} = | - m_i^{-1} |_{m_l}$  ( $i = \overline{1, l-1}; l = \overline{2, k}$ ) запишем (4) в следующей эквивалентной форме:

$$x_1 = \chi_1, x_l = |m_{l-1,l}|_{m_l} |x_{l-1}|_{m_l} - |m_{l-2,l}|_{m_l} |x_{l-2}|_{m_l} - \dots - |m_{2,l}|_{m_l} |x_2|_{m_l} - |m_{1,l}|_{m_l} |x_1 - \chi_l|_{m_l} |_{m_l} |_{m_l} \dots |_{m_l} |_{m_l} |_{m_l} |_{m_l} \quad (i = \overline{2, k}). \tag{5}$$

Основанная на (5) вычислительная схема расчета цифр полиадического по заданному МК в базисе  $\mathbf{M}$  имеет рекурсивную организацию, в рамках которой на  $l$ -итерации ( $l = \overline{2, k}$ ) цифра  $x_l$

полиадического кода  $\langle x_k x_{k-1} \dots x_1 \rangle$  определяется по предыдущим цифрам:  $x_1, x_2, \dots, x_{l-1}$ , сформированным на предшествующих итерациях, а также по цифре  $\chi_l$  входного МК  $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k)$ .

Синтезированный алгоритм преобразования кода МСС в обобщенный позиционный код заключается в нижеследующем.

Параметры алгоритма: основания  $m_1, m_2, \dots, m_k$  базовых МСС и ОПСС.

Входные данные алгоритма: МК  $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k)$  произвольного элемента  $X$  диапазона  $\mathbf{Z}_{M_k}$ .

Выходные данные: полиадический код  $\langle x_k x_{k-1} \dots x_1 \rangle$  числа  $X$  в базисе  $\mathbf{M} = \{m_1, m_2, \dots, m_k\}$ .

Предварительно получаемые данные: набор констант  $m_{i,l} = |-m_i^{-1}|_{m_l}$  ( $i = \overline{1, l-1}; l = \overline{2, k}$ ).

Тело алгоритма преобразования модулярного кода в обобщенный позиционный код:

М\_ОП.1. Положить  $x_1 = \chi_1, l = 2$ .

М\_ОП.2. Переменным  $i$  и  $x$  присвоить начальные значения:  $i = 1, x = \chi_l$ .

М\_ОП.3. Выполнить операцию  $x = |m_{i,l} | x_i - x |_{m_l |_{m_l}}$ , после чего переменную  $i$  инкрементировать ( $i = i + 1$ ).

М\_ОП.4. Если  $i \neq l$ , то перейти к М\_ОП.3.

М\_ОП.5. В качестве искомого значения  $l$ -й цифры полиадического кода зафиксировать  $x_l = x$ .

М\_ОП.6. Если  $l \neq k$ , то  $l$  увеличить на 1 ( $l = l + 1$ ) и перейти к М\_ОП.2.

М\_ОП.7. Завершить работу алгоритма.

Временные затраты на получение  $l$ -й цифры полиадического кода ЦЧ алгоритмом М\_ОП.1–М\_ОП.7 оцениваются как

$$t_{\text{М\_ОП}, l} = (l-1)t_{\text{МВ}} + (l-1)t_{\text{МУ}} = (l-1)(t_{\text{МВ}} + t_{\text{МУ}}), \quad (6)$$

где  $t_{\text{МВ}}$  – время вычитания двух остатков;  $t_{\text{МУ}}$  – время умножения вычета на константу по модулю МСС.

Суммирование оценок (6) по  $l = \overline{2, k}$  дает общие затраты на выполнение процедуры М\_ОП.1–М\_ОП.7:

$$t_{\text{М\_ОП}} = 0,5k(k-1)(t_{\text{МВ}} + t_{\text{МУ}}). \quad (7)$$

Приведенный алгоритм преобразования модулярного кода в обобщенный позиционный код имеет строго последовательную организацию. Получая цифру за цифрой (от младшей до старшей), он предусматривает полное выполнение сегмента операций по каждому разряду – по соответствующему модулю МСС в последовательном режиме без включения в этот сегмент операций по другим модулям. Алгоритм М\_ОП.1–М\_ОП.7 предназначен для ПЭВМ-реализаций. Оценка (7) общих временных затрат относится именно к этому случаю. Аппаратная реализация вычислительной схемы (5), осуществляемая, например, с помощью нейросетевых модулярных вычислительных структур, предполагает проведение всех расчетов параллельно по всем модулям МСС.

Параллельная конфигурация алгоритма преобразования модулярного кода в обобщенный позиционный код по схеме (5) заключается в нижеследующем.

Параметры алгоритма: основания  $m_1, m_2, \dots, m_k$  базовых МСС и ОПСС.

Входные данные алгоритма: МК  $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k)$  произвольного элемента  $X$  диапазона  $\mathbf{Z}_{M_k}$ .

Выходные данные: полиадический код  $\langle x_k x_{k-1} \dots x_1 \rangle$  числа  $X$  в базисе  $\mathbf{M} = \{m_1, m_2, \dots, m_k\}$ .

Предварительно получаемые данные: набор констант

$$m_{i,l} = |-m_i^{-1}|_{m_l} \quad (i = \overline{1, l-1}; l = \overline{2, k}).$$

Тело алгоритма:

М\_ОП.1. Переменным  $x_1, x_2, \dots, x_k$  присвоить значения  $x_1 = \chi_1, x_2 = \chi_2, \dots, x_k = \chi_k$  и положить  $l = 2$ .

М\_ОП.2. Для всех:  $i = \overline{1, k}$  выполнить операцию  $x_i = |m_{l-1,i} | x_{l-1} - x_i |_{m_l |_{m_l}}$ .

М\_ОП.3. Если  $l \neq k$ , то переменную инкрементировать  $l$  ( $l = l + 1$ ) и перейти к М\_ОП.2.

М\_ОП.4. Текущие значения переменных  $x_1, x_2, \dots, x_k$  зафиксировать в качестве искомого значения одноименных цифр полиадического кода  $\langle x_k x_{k-1} \dots x_1 \rangle$  числа  $X$  в базисе  $\mathbf{M}$  и завершить работу алгоритма.

Временные затраты на получение  $l$  коэффициентов  $x_1, x_2, \dots, x_l$  ( $l = \overline{2, k}$ ) полиадической формы (1) ЦЧ  $X = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k)$  по алгоритму  $\underline{M\_ОП.1-М\_ОП.4}$  в системе модулярной обработки информации (СМОИ), функционирующей в базисе  $\mathbf{M}$ , составляют  $t_{\underline{M\_ОП}} = (l-1)(t_{\text{МВ}} + t_{\text{МУ}})$ .

Отметим, что расчет цифр полиадического кода  $\langle x_k x_{k-1} \dots x_1 \rangle$  с помощью предложенного в [7] алгоритма РИХ\_МИМК.1–РИХ\_МИМК.8, который по своей структуре является параллельным, может быть выполнен за время порядка  $t_{\text{РИХ\_МИМК}} = \lceil \log_2 k \rceil t_{\text{МС}} + 2t_{\text{МУ}}$ , где через  $\lceil x \rceil$  обозначается наименьшее ЦЧ, не меньшее вещественной величины  $x$ ;  $t_{\text{МС}}$  – время операции модульного сложения. Реализация на ПЭВМ алгоритма РИХ\_МИМК.1–РИХ\_МИМК.8 занимает такое же время (7), как и алгоритм  $\underline{M\_ОП.1-М\_ОП.4}$ . При этом процедура РИХ\_МИМК.1–РИХ\_МИМК.8 обладает гораздо большими функциональными возможностями. Вместе с тем алгоритм  $\underline{M\_ОП.1-М\_ОП.4}$  более прост в случае нейросетевых реализаций при довольно высокой производительности.

Приведем числовой пример.

Пусть в МСС с базисом  $\mathbf{M} = \{3, 7, 11, 13\}$  задано ЦЧ  $X = (\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4) = (0, 5, 1, 12)$ , для которого требуется получить полиадический код  $\langle x_4 x_3 x_2 x_1 \rangle$ .

Рассчитаем константы:

$$M_1 = m_1 = 3, M_2 = m_1 m_2 = 3 \cdot 7 = 21, M_3 = m_1 m_2 m_3 = 3 \cdot 7 \cdot 11 = 231, M_4 = m_1 m_2 m_3 m_4 = 3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13 = 3003;$$

$$m_{1,2} = \left| -\frac{1}{m_1} \right|_{m_2} = \left| -\frac{1}{3} \right|_7 = 2, m_{1,3} = \left| -\frac{1}{m_1} \right|_{m_3} = \left| -\frac{1}{3} \right|_{11} = 7, m_{1,4} = \left| -\frac{1}{m_1} \right|_{m_4} = \left| -\frac{1}{3} \right|_{13} = 4, m_{2,3} = \left| -\frac{1}{m_2} \right|_{m_3} = \left| -\frac{1}{7} \right|_{11} = 3, m_{2,4} = \left| -\frac{1}{m_2} \right|_{m_4} = \left| -\frac{1}{7} \right|_{13} = 11, m_{3,4} = \left| -\frac{1}{m_3} \right|_{m_4} = \left| -\frac{1}{11} \right|_{13} = 7.$$

Согласно (5) цифры полиадического кода ЦЧ  $X$  принимают значения:

$$x_1 = \chi_1 = 0,$$

$$x_2 = |m_{1,2}| x_1 - \chi_2 |m_2|_{m_2} = |2 - 5|_7 = 4,$$

$$x_3 = |m_{2,3}| x_2 - |m_{1,3}| x_1 - \chi_3 |m_3|_{m_3} |m_3|_{m_3} = |3|_4 - |7|_0 - 1|_{11}|_{11}|_{11}|_{11} = 0,$$

$$x_4 = |m_{3,4}| x_3 - |m_{2,4}| x_2 - |m_{1,4}| x_1 - \chi_4 |m_4|_{m_4} |m_4|_{m_4} |m_4|_{m_4} = |7|_0 - |11|_4 - |4|_0 - 12|_{13}|_{13}|_{13}|_{13}|_{13} = 0.$$

Таким образом, искомый полиадический код имеет вид:  $\langle x_4 x_3 x_2 x_1 \rangle = \langle 0 0 4 0 \rangle$ .

Согласно (1) сформированному коду отвечает

$$X = \sum_{l=1}^4 M_{l-1} x_l = 0 + M_1 \times 4 + M_2 \times 0 + M_3 \times 0 = M_1 \times 4 = 3 \times 4 = 12.$$

Число  $X = 12$  в заданной МСС имеет код  $(0, 5, 1, 12)$ , который совпадает с исходным МК. Это подтверждает корректность выполненного преобразования.

Представленные результаты исследований по проблеме построения интегрально-характеристической базы полиадической конфигурации МА позволяют сформулировать нижеследующие основные выводы.

1. Полиадическая форма модулярных чисел содержит исчерпывающую информацию об их местоположении в рабочем диапазоне. Благодаря данному обстоятельству преобразование МК в код ОПСС является универсальным инструментарием для решения задачи синтеза алгоритмов любых немодульных операций – масштабирования, общего деления, сравнения чисел, контроля переполнения и т. д. Другие из известных позиционных форм модулярных чисел, включая ранговую и интервально-модулярную, отмеченным свойством универсальности не обладают.

2. Разработанные алгоритмы преобразования МК в обобщенный позиционный код имеют модульную структуру. Они целиком состоят из операций вычитания с умножением на константы по модулям применяемого базиса. Это дает возможность минимизировать уровень сложности избыточных последовательных немодульных процедур. При избыточном модулярном кодировании улучшение арифметических свойств полиадических вычислительных структур, как

это имеет место в случае ранговых и интервально-индексных аналогов, не происходит. Важной отличительной особенностью интегрально-характеристической базы МА на основе ОПСС является снижение до теоретического минимума количества необходимых констант. Данное свойство, а также модульная структура преобразования МК в обобщенный позиционный код обеспечивают полиадической конфигурации МА оптимальные условия для ее применения в активно развиваемых в настоящее время МА-приложениях нейросетевого типа.

### Список использованных источников

1. Omondi, A. Residue number systems: theory and implementation / A. Omondi, B. Premkumar. – Singapore: Imperial College Press, 2007. – 311 p. doi.org/10.1142/9781860948671
2. Преобразователь из модулярного кода в обобщенную полиадическую систему счисления для отказоустойчивых систем управления / И. А. Калмыков [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 4. – С. 41–43.
3. Sousa, L. MRC – based RNS reverse converters for the four – moduli sets  $\{2^n + 1, 2^n - 1, 2^n, 2^{2n+1} - 1\}$  and  $\{2^n + 1, 2^n - 1, 2^{2n}, 2^{2n+1} - 1\}$  / L. Sousa, S. Antao // IEEE trans. circuits and syst. II: Express briefs. – 2012. – Vol. 59, issue 4. – P. 244–248. doi.org/10.1109/tcsii.2012.2188456
4. Коляда, А. А. Интегрально-характеристическая база модулярных систем счисления / А. А. Коляда, А. Ф. Чернявский // Информатика. – 2013. – № 1. – С. 106–119.
5. Построение обратных преобразователей модулярной арифметики с коррекцией ошибок на базе полиадического кода / В. М. Амербаев [и др.] // Нейрокомпьютеры: разработка, применение. – 2014. – № 9. – С. 30–35.
6. Ananda Mohan, P. V. Residue number systems: theory and applications / P. V. Ananda Mohan. – Basel: Birkhauser (mathematics), 2016. – 351 p. doi.org/10.1007/978-3-319-41385-3
7. Чернявский, А. Ф. Вычисление интегральных характеристик минимально избыточного модулярного кода / А. Ф. Чернявский, А. А. Коляда // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 6. – С. 40–46.

### References

1. Omondi A., Premkumar B. *Residue number systems: theory and implementation*. Singapore, Imperial College Press, 2007. 311 p. doi.org/10.1142/9781860948671
2. Kalmykov I. A., Lobodin M. V., Zinov'ev A. V., Demorlukova Ia. V. Converter of the modular code into the generalized polyadic number system code in nonstop control systems. *Uspekhi sovremennoego estestvoznaniia = Advances in current natural sciences*, 2009, no. 4, pp. 41–43 (in Russian).
3. Sousa L., Antao S. MRC – based RNS reverse converters for the four – moduli sets  $\{2^n + 1, 2^n - 1, 2^n, 2^{2n+1} - 1\}$  and  $\{2^n + 1, 2^n - 1, 2^{2n}, 2^{2n+1} - 1\}$ . *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, 2012, vol. 59, iss. 4, pp. 244–248. doi.org/10.1109/tcsii.2012.2188456
4. Kolyada A. A., Chernyavsky A. F. Integrated characteristic base of modular number systems. *Informatika = Informatics*, 2013, no. 1, pp. 106–119 (in Russian).
5. Amerbaev V. M., Soloviev R. A., Telpukhov D. V., Balaka E. S. Construction of residue number system reverse converters with error correction, based on mixed-number system. *Neirokomp'utery: razrabotka, primenenie = Neurocomputers*, 2014, no. 9, pp. 30–35 (in Russian).
6. Ananda Mohan P. V. *Residue number systems: theory and applications*. Basel, Birkhauser (mathematics), 2016. 351 p. doi.org/10.1007/978-3-319-41385-3
7. Chernyavsky A. F., Kolyada A. A. Calculation of the integral characteristics of minimally redundant modular code. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2015, vol. 59, no. 6, pp. 40–46 (in Russian).

### Информация об авторах

Чернявский Александр Федорович – академик, д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shabinskaya@rambler.ru.

Коляда Андрей Алексеевич – д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: razan@tut.by.

### Information about the authors

Chernyavsky Aleksandr Fedorovich – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shabinskaya@rambler.ru.

Kolyada Andrei Alekseevich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Chief researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: razan@tut.by.

ISSN 1561-8323 (print)

**ФИЗИКА**  
**PHYSICS**

УДК 535.52+535.542+535.8+535.012+681.787

Поступило в редакцию 20.02.2017  
Received 20.02.2017**Член-корреспондент В. Н. Белый<sup>1</sup>, академик В. Е. Агабеков<sup>2</sup>, академик Н. С. Казак<sup>1</sup>,  
С. Н. Курилкина<sup>1</sup>, А. Е. Соломянский<sup>2</sup>, В. И. Куликовская<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь*<sup>2</sup>*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь***ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ТИПОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ**

**Аннотация.** Рассмотрены технологии получения композитных сред, которые могут проявлять свойства метаматериалов: пористых пленок оксида алюминия с системой периодических нанотверстий, заполненных благородными металлами; многослойных металл-диэлектрических (в том числе металл-полимерных) наноструктур; полимерных пленок с внедренными металлическими наночастицами; сетчатых полимерных структур с металлическим заполнением ячеек. Исследованы диэлектрические и резонансные свойства синтезированных структур, установлены особенности возбуждения в них новых типов квазибездифракционных плазмон-поляритонов. Предложены оригинальные методы и устройства для характеристики оптических свойств созданных композитных наноструктур. Показана перспективность использования метаматериалов при создании плоских суперлинз, управления параметрами световых пучков, а также для резонансно-усиленной эванесцентной нанолитографии.

**Ключевые слова:** метаматериалы, наноструктура, плазмоны, суперлинза, интерферометрия, эллипсометрия**Для цитирования:** Формирование и свойства новых типов металл-диэлектрических наноструктур для создания оптических метаматериалов / В. Н. Белый [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 31–38.**Corresponding Member Vladimir N. Belyi<sup>1</sup>, Academician Vladimir E. Agabekov<sup>2</sup>, Academician Nikolai S. Kazak<sup>1</sup>,  
Svetlana N. Kurilkina<sup>1</sup>, Aliaksandr E. Salamianski<sup>2</sup>, Viktoryia I. Kulikouskaya<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*<sup>2</sup>*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***FORMATION AND PROPERTIES OF NEW TYPES OF METAL-DIELECTRIC NANOSTRUCTURES  
FOR CREATION OF OPTICAL METAMATERIALS**

**Abstract.** New technologies of obtaining composite media were studied, which can reveal the properties of metamaterials: porous aluminum oxide films with a system of periodic nanoholes filled with noble metals; multilayer metal-dielectric (including, metal-polymer) nanostructures; polymer films with implemented metal nanoparticles, fish-net polymer structures with metal filling of cells. Dielectric and resonance properties of synthesized structures were investigated; the peculiarities of excitation of new types of quasi-non-diffracting plasmon-polaritons in them were established. The original methods and devices for characterization of optical properties of created composite nanostructures were proposed. The perspectives were shown how to use metamaterials when creating flat superlenses, to manipulate light beam parameters and also resonance-assisted evanescent nanolithography.

**Keywords:** metamaterials, nanostructure, plasmons, superlens interferometry, ellipsometry**For citation:** Belyi V. N., Agabekov V. E., Kazak N. S., Kurilkina S. N., Salamianski A. E., Kulikouskaya V. I. Formation and properties of new types of metal-dielectric nanostructures for creation of optical metamaterials. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 31–38 (in Russian).

**Введение.** В настоящее время внимание многих исследователей привлекают оптические метаматериалы (ММ) – композитные среды, обладающие свойствами, зависящими не от их химического состава, а от упорядоченной особым образом микроструктуры, состоящей из совокуп-

ности элементарных ячеек (искусственных «атомов»), размеры которых как и расстояние между ними значительно меньше длины волны света. Настоящая работа посвящена анализу новых металл-диэлектрических (МД) (в том числе металл-полимерных) наноструктур, которые могут проявлять свойства метаматериалов, включая оксид алюминия с порами, заполненными серебром или золотом, и плазмонных композитных металл-диэлектрических структур и разработке методов их характеристики.

**Пути создания композитных металл-диэлектрических наноструктур.** Одним из видов метаматериалов являются гиперболические ММ, оптические свойства которых описываются продольной и поперечной диэлектрическими проницаемостями, имеющими противоположные знаки [1]. Для изготовления таких ММ, как правило, используют диэлектрические слои, в которые упорядоченно внедряются металлические наностержни. Нами предложен подход, основанный на использовании нанопористого анодного оксида алюминия, периодически расположенные поры которого заполнены благородным металлом. Разработана оригинальная конструкция гиперболического метаматериала<sup>1</sup>, предназначенного для работы в широком оптическом диапазоне длин волн, которая состоит из нанопористой алюмооксидной керамики с системой чередующихся наноотверстий с диаметрами от 30 до 50 нм, заполненных золотом или серебром (рис. 1). Созданы образцы пористого оксида алюминия с нанопорами, заполненными серебром, которые, согласно проведенным теоретическим расчетам, имеют отрицательную продольную диэлектрическую проницаемость в широком спектральном диапазоне, т. е. проявляют свойства, характерные для метаматериалов.

На основе шаблона самоорганизованных наночастиц созданы структуры, проявляющие свойства, характерные для оптических метаматериалов типа «рыбачья сеть» [2]. Такой шаблон представляет собой плотно упакованные полистирольные шарики диаметром 200–1000 нм, в пространство между которыми внедряется металл (золото или серебро), либо чередующиеся нанослои металла и полимера. Варьируя расстояние между шариками в пределах от 15 до 80 нм и их диаметр, получены различные формы упорядоченных структур (рис. 2). По сравнению с методами литографии такой путь создания наноразмерных структур позволяет создавать однородные МД наноструктуры достаточно большой площади (порядка единиц см<sup>2</sup>) (рис. 2). Как показали теоретические расчеты и результаты экспериментальных исследований [2], данные МД наноструктуры могут обладать одновременно отрицательной диэлектрической и магнитной проницаемостями, т. е. оптическим магнетизмом и отрицательным показателем преломления в видимой и инфракрасной областях спектра.

Представляется перспективным использование для получения сетчатых [3] и слоистых [4; 5] МД наноструктур методов, не требующих вакуумирования и высоких температур, таких как технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), послойное осаждение и/или самоорганизация веществ на твердой подложке из их растворов.

Сформированы мультислои ЛБ диоктилсульфосукцината натрия (АОТ) с олигофениленвениленом (PhV) и золотыми наночастицами (размер от 50 до 80 нм) [4]. Изменение фазы светового пучка, прошедшего через пленки

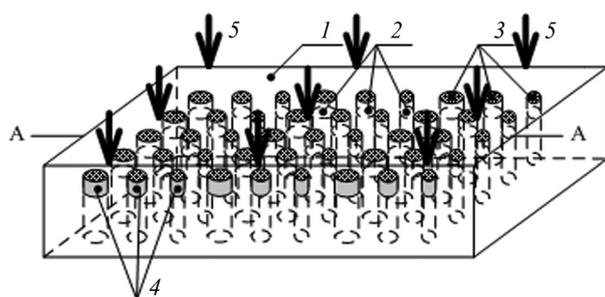


Рис. 1. Конструкция гиперболического метаматериала для оптического спектрального диапазона: 1 – диэлектрическая подложка, 2 – наноотверстие, 3 – благородный металл, 4 – пора, заполненная металлом (нанопроволока), 5 – электромагнитное излучение

Fig. 1. Design of a hyperbolic metamaterial for the optical spectral range: 1 – dielectric substrate, 2 – nanohole, 3 – noble metal, 4 – pore filled with metal (nanowire), 5 – electromagnetic radiation

<sup>1</sup> Конструкция гиперболического метаматериала для оптического спектрального диапазона: пат. U 10687 Респ. Беларусь; МПК H 01 L 29/06 / Н. И. Мухуров, М. А. Бинхуссаин, М. С. Алшамари, Х. А. Аларифи, И. В. Гасенкова, Н. С. Казак, В. Н. Белый; заявитель Ин-т физики НАН Беларуси (BY), Научно-технический центр им. Короля Абдулазиза (SA). – № u20140450; заявл. 12.12.2014; опублик. 30.06.15 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2015. – № 6.

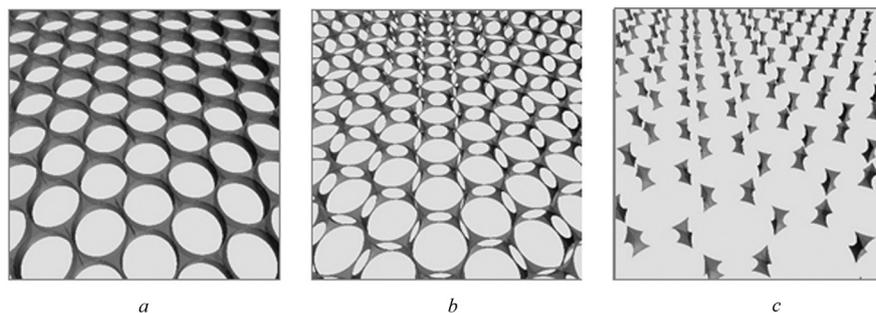


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов композитных металл-диэлектрических структур на основе плотно упакованной решетки полистирольных шариков, диаметр которых 670 нм, а расстояние между центрами соседних шариков – 800 нм. Размер поверхности образца  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Металлический слой толщиной 400 нм с удаленными шариками (а); перекрывающиеся полости диаметром 880 нм после дополнительного травления металла: толщина структуры 400 нм (b), 270 нм (c)

Fig. 2. SEM-images of the samples of composite metal-dielectric structures based on a densely packed lattice of 670 nm-diameter polystyrene spheres, the distance between the centers of adjacent spheres is 800 nm. The size of the sample surface is  $5 \times 5$  mm<sup>2</sup>. Metal layer with the thickness of 400 nm with removed spheres (a). Overlapping cavities with the diameter of 880 nm after addition etching of metal: structure thickness is 400 nm (b) and 270 nm (c)

АОТPhВ-Аu, обработанные ультрафиолетовым излучением, составляет  $0,85^\circ$ , что свидетельствует о возможности использования данных покрытий для создания материалов с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью [4].

Получены сетчатые пленки карбоксилированной нитроцеллюлозы с порами размером 700–800 нм, глубиной ячеек 650–700 нм и расстояниями между ними 450–490 нм, модифицированными наночастицами серебра [3]. Методом центрифугирования сформированы композиционные покрытия на основе поливинилового спирта (ПВС) с поливинилпирролидоном (ПВП) и наночастицами Au толщиной 1 мк. После частичной термоокислительной деструкции органической матрицы ПВС/ПВП при температуре 250 °С в течение 2 ч толщина покрытия ПВС/ПВП–Au уменьшается до 300 нм. Однородные тонкие металлические пленки можно сформировать также осаждением серебряных наночастиц из растворов на поверхность стекла и кремния, модифицированных полиэтиленмином [5]. При этом расчеты [3] показали, что полученные образцы металл-полимерных слоистых и сетчатых структур могут обладать отрицательной продольной диэлектрической проницаемостью в диапазоне длин волн 3–5 мкм.

Следует отметить, что гиперболические метаматериалы на основе МД структур, сформированы также из чередующихся слоев золотых наночастиц и полупроводниковых квантовых точек теллурида кадмия [6].

**Оптические свойства разработанных МД наноструктур.** Важную роль для характеристики полученных образцов имеет знание их отклика на воздействие оптического излучения. Одним из подходов к решению данной проблемы является использование теории эффективной среды, в соответствии с которой композитная структура рассматривается как сплошная среда, описываемая эффективными параметрами (диэлектрической проницаемостью, показателем преломления и т. д.), существенно зависящими от геометрических и диэлектрических свойств компонентов. С этой целью широко используемая модель эффективной среды Максвелла–Гарнетта модифицирована [7] для описания эффективной диэлектрической проницаемости структуры, представляющей собой монослой серебряных наночастиц, имеющих произвольную форму, размер и расположенных на стеклянной подложке.

На оптические свойства композитных МД наноструктур оказывает влияние шероховатость поверхностей на границах раздела металл–диэлектрик, что теоретически обосновано введением эффективного показателя преломления диэлектрических слоев [8]. Наличие шероховатостей приводит также к увеличению плотности фотонных состояний в гиперболическом метаматериале [8].

Разработаны основы феноменологической электродинамики для гиперболических метаматериалов с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью [9].

Развита теория эффективной среды для метаматериала типа «рыбачья сеть», представляющего собой структуру из чередующихся металлических и диэлектрических нанослоев; при этом в металлических пленках проделаны отверстия, необходимые для возбуждения кольцевых токов [9]. Найдены условия, при которых данная структура обладает экстремальными оптическими характеристиками, в частности, близкой к нулю продольной или поперечной диэлектрической проницаемостью.

Практический интерес представляет проблема возбуждения плазмон-поляритонов в метаматериалах, поскольку именно благодаря плазмонным колебаниям возможно наблюдение наноразмерных объектов при получении изображения с помощью линзы, изготовленной из МД наноструктур.

Нами впервые обнаружен и изучен новый тип плазмонов, локализованных у границы раздела диэлектрика и металла – бesselев мультиплазмон [10], который характеризуется наличием ярко выраженных, симметрично расположенных в приосевой области сверхузких (с размером несколько десятков нанометров) максимумов интенсивности, сохраняющих свою пространственную структуру при удалении от границы раздела воздух–МД наноструктура. Показано, что в отличие от традиционных поверхностных плазмонов бesselев мультиплазмон не связан с распространяющимся волновым процессом, а является стоячей структурой связанных колебаний электромагнитного поля и зарядов среды. Бesselев мультиплазмон перспективен для создания нового вида виртуальных оптических квазибездифракционных зондов для ближнепольной микроскопии [10].

Найдены условия существования на границе воздуха и МД наноструктуры с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью квазибездифракционных плазмон-поляритонов нового типа с поперечным распределением амплитуды, описываемым функцией Бесселя. Данный плазмон-поляритон представляет собой цилиндрически симметричную стоячую волну с винтовой фазовой сингулярностью и амплитудой, экспоненциально затухающей в МД наноструктуре.

Кроме того, предсказан и исследован новый тип плазмон-поляритонов – плазмон-поляритонные пучки, интенсивность которых в плоскости распространения (на поверхности металл-диэлектрической структуры) описывается гауссовой функцией, а внутри металл-диэлектрической структуры – экспоненциально уменьшается [10].

**Методы и устройства характеристики МД наноструктур.** Для характеристики изготовленных образцов нами разработан высокочувствительный интерферометрический метод, обе-

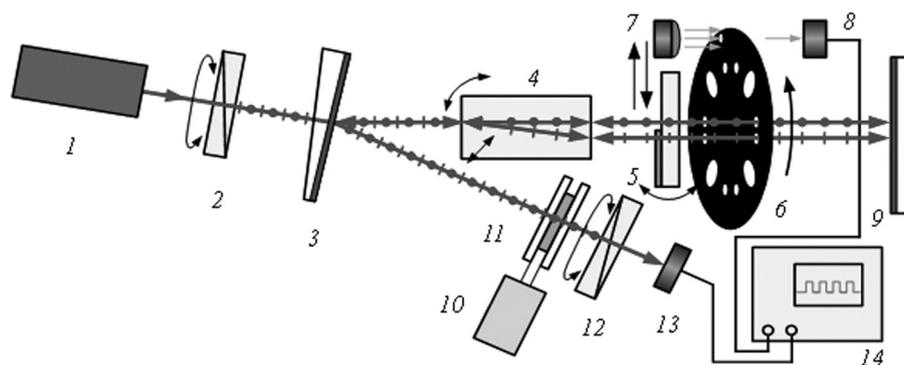


Рис. 3. Оптическая схема экспериментально реализованного интерферометра: 1 – He-Ne лазер; 2 – поляризатор с осью пропускания, ориентированной под углом  $45^\circ$ ; 3 – зеркало с коэффициентом отражения  $R = 50\%$ , ориентированное под углом  $\sim 2^\circ$ ; 4 – двулучепреломляющий элемент; 5 – образец, состоящий из прозрачной подложки, поверхность которой частично покрыта исследуемой тонкой пленкой; 6 – прерыватель; 7 – диод; 8 – фотодиод схемы синхронизации; 9 – плоское зеркало; 10 – источник питания; 11 – контролируемая LC-линия задержки; 12 – поляризатор с осью пропускания, ориентированной под углом  $\pm 45^\circ$ ; 13 – фотодетектор; 14 – осциллоскоп

Fig. 3. Optical scheme of the experimental interferometer: 1 – He-Ne laser; 2 – polarizer with the axis oriented at an angle of  $45^\circ$ ; 3 – mirror with the reflection coefficient  $R = 50\%$  oriented at an angle of  $\sim 2^\circ$ ; 4 – two-beam refracting element; 5 – sample composed of transparent substrate, whose surface is partially covered with a test thin film; 6 – chopper; 7 – diode; 8 – synchronization scheme diode; 9 – flat mirror; 10 – power source; 11 – controlled LC-delay line; 12 – polarizer with the axis oriented an angle of  $\pm 45^\circ$ ; 13 – photodetector; 14 – oscilloscope

спечивающий прямое измерение оптического фазового сдвига в поглощающих слоях МД наноструктур. С этой целью предложен и создан дифференциальный поляризационный интерферометр (рис. 3), который позволяет проводить измерения в широком спектральном диапазоне при произвольных углах падения света на исследуемый материал<sup>1</sup>.

Кроме того, разработан высокоэффективный эллипсометрический способ определения толщины, показателя преломления диэлектрической матрицы, объемной концентрации пор, эффективной диэлектрической проницаемости созданных пористых структур.

Предложены метод и устройство, которые позволяют обнаружить у созданных МД структур наличие отрицательного показателя преломления. В основе их действия – различие в направлении поперечного смещения прошедшего через образец луча для материалов с положительным и отрицательным показателями преломления<sup>2</sup>.

**Перспективы применения МД наноструктур.**

1. *Плоские суперлинзы.* Разработан ряд новых конфигураций плоских линз с субволновым разрешением (суперлинз) на основе полученных МД многослойных наноструктур (рис. 4, а). Данные конфигурации отличаются количеством и толщинами нанослоев металла (Ag, Au) и диэлектрика (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) и оптимизированы для заданных длин волн в оптическом спектральном диапазоне [11]. Впервые разработаны ближнепольные суперлинзы с системой ввода (призмой полного внутреннего отражения) из алмаза, позволившие достичь разрешения 70 нм в ультрафиолетовой области спектра (на длине волны 365 нм). При этом глубина фокуса равна 40 нм. Высокое разрешение и малая глубина фокуса обуславливают перспективность применения данных ближнепольных суперлинз для нанолитографии. Разработанные ближнепольные суперлинзы обеспечивают не только высокое разрешение, но и существенное (в 30 раз) усиление интенсивности излучения, что представляет интерес при получении изображений слабо видимых объектов, а также при создании сенсоров слабых оптических сигналов [11].

Показано, что плоские линзы на основе МД наноструктур могут использоваться также на расстояниях от их выходной поверхности, в несколько раз превышающих длину световой волны (в дальнем поле). Достоинствами подобных дальнепольных линз являются компактность (толщина линзы без учета размеров подложки, на которую она наносится, порядка нескольких сотен нанометров); независимость действия от смещения светового поля в поперечном направлении;

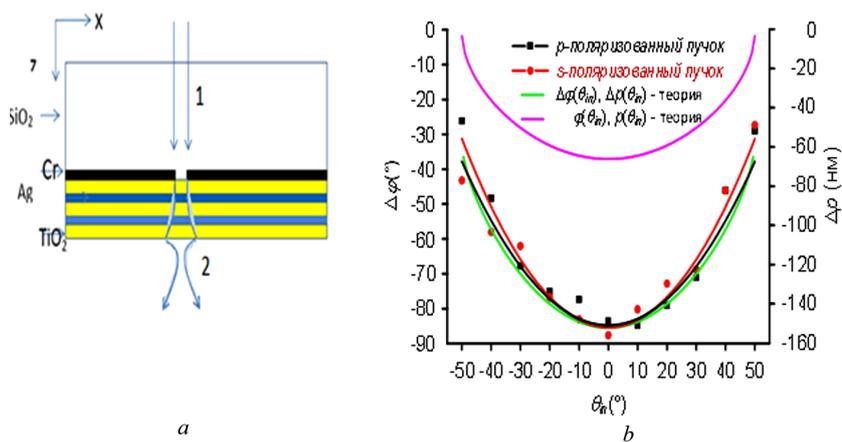


Рис. 4. Новая конструкция плоской суперлинзы на основе гиперболического метаматериала – многослойной металл-диэлектрической структуры (а). Зависимость фазового сдвига Δφ и оптической разности хода Δρ суперлинзы на основе Ag/SiO<sub>2</sub> наноструктуры от угла падения света θ<sub>in</sub> (b)

Fig. 4. New design of a flat superlens based on hyperbolic metamaterial – multilayered metal-dielectric structure (a). Dependence of the phase shift Δφ and the optical difference of the stroke Δρ of the superlens based on the Ag/SiO<sub>2</sub> nanostructure on the light incidence angle θ<sub>in</sub> (b)

<sup>1</sup> Differential polarization interferometer: US patent no. US 2016/0231099 A1 / A. V. Agashkov, N. S. Kazak, V. E. Agabekov, M. S. Alshammari, M. Binhussain; publ. date: August, 2016.

<sup>2</sup> Способ определения оптического метаматериала (варианты): пат. 20458 Респ. Беларусь от 08.06.2016 г. / П. И. Ропот, Н. С. Казак, Мохаммед А. Бинхуссаин, А. П. Ропот; заявители Ин-т физики НАН Беларуси (BY), Научно-технический центр им. Короля Абдулазиза (SA) // Офиц. бюллетень. – 2016. – № 5 (112). – С. 116.

возможность реализации большой площади поверхности линзы (например,  $5 \times 5 \text{ см}^2$ ); большая угловая апертура, которая может приближаться к  $90^\circ$  [11].

Несомненным достоинством предложенных линз является то, что при их изготовлении применяются широко используемые методы формирования слоистых МД наноструктур из материалов Ag, Au,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  толщиной порядка 20–40 нм с шероховатостью поверхности не более 2–3 нм. При этом одна конструкция суперлинзы может использоваться для работы как в ближнем, так и в дальнем поле.

Необходимо отметить, что особенности функционирования суперлинзы обусловлены наличием отрицательного показателя преломления МД наноструктуры, из которой она изготовлена, что проявляется в отрицательном значении набега фазы световой волны при прохождении суперлинзы. Экспериментальное доказательство существования отрицательного фазового сдвига в плоских линзах является важной проблемой, которая была решена с помощью разработанного интерференционного метода [12]. Данный метод позволил впервые измерить отрицательный фазовый сдвиг световой волны при прохождении плоской МД линзы (рис. 4, *b*) и тем самым подтвердить наличие отрицательной кривизны ее фазовой характеристики [12]. Также впервые обнаружено, что для падающего на суперлинзу светового поля с радиальной поляризацией реализуется режим фокусирования, а с азимутальной поляризацией – режим каналирования, т. е. формирования узконаправленного нерасходящегося светового пучка [12].

Разработанные плоские линзы могут использоваться для формирования изображений как в ближнем поле с разрешением порядка несколько десятков нанометров, так и в дальнем поле в широком спектральном диапазоне от 300 до 800 нм. Они также перспективны для создания оптических систем с субволновым разрешением, нанолитографии, оптических сенсоров со значительно более высокой чувствительностью, оптоэлектронных устройств с наноразмерными элементами.

Проведенные расчеты спектральных, угловых и пространственных характеристик плоских линз на основе многослойных МД наноструктур [8; 12] показали, что они энергетически наиболее эффективны в ультрафиолетовом и фиолетовом диапазонах длин волн. Кроме того, важной характеристикой плоской линзы является их большая числовая апертура (порядка двух единиц), что обеспечивает высокую разрешающую способность. Фазовые характеристики плоской линзы как в ультрафиолетовом, так и в видимом диапазонах для *p*-поляризованного света имеют вогнутую форму, что и является необходимым условием фокусировки. На рис. 4, *b* представлены результаты прямого измерения угловой зависимости фазового сдвига световой волны, прошедшей через плоскую оптически тонкую двухслойную МД наноструктуру Ag/ $\text{SiO}_2$  (рис. 4, *b*).

При освещении данной МД наноструктуры бесселевым световым пучком нулевого порядка имеет место эффект двойной фокусировки. При этом первый фокус, обусловленный действием линзы, находится на малом (меньше длины световой волны) расстоянии за линзой, а второй фокус наблюдается на большем расстоянии (больше длины волны) и вызван когерентным усилением волн, дифрагированных на входной апертуре линзы. Этот эффект представляет практический интерес, например, для фотолитографии.

*2. Резонансно-усиленная нанолитография на основе интерференции эванесцентных волн.* В зависимости от режима функционирования ближнепольной плоской линзы, ее разрешающая способность, а также глубина локализации и усиление интенсивности светового поля за линзой достигают максимальной величины. Поэтому линзы перспективны для применения в нанолитографии, в которой используются коллимированные световые пучки с целью достижения плазмонного резонанса. Это позволяет в условиях резонанса возбуждать поверхностные плазмоны и тем самым достигать большого усиления интенсивности в выходной плоскости линзы.

Применение коллимированных световых пучков позволяет исключить использование формирующих апертур на входе линзы. Это обеспечивает хорошее качество интерференционных картин в фоторезисте из-за отсутствия искажения структуры поверхностных плазмонов данными апертурами. Отметим, что призма полного внутреннего отражения, используемая для формирования интерференционной наноструктуры, может использоваться в конфигурациях Отто или Крэтчмана [13] и выбирается из материала с большим показателем преломления, что обеспечивает значительную числовую апертуру устройства и, следовательно, высокое пространственное разрешение.

При работе в ультрафиолетовом диапазоне ( $\lambda = 365$  нм) и соответствующем выборе слоистой МД наноструктуры и материала призмы формируемое в фоторезисте поле характеризуется максимальными разрешением 80 нм ( $\lambda/4,6$ ), глубиной решетки –  $\lambda/2,6$  и усилением – 28.

Нанолитография на основе интерференции эванесцентных волн позволяет формировать двумерные дифракционные решетки большой площади (несколько см<sup>2</sup>), которые отличаются высоким оптическим качеством. При использовании многогранных призм возможно также формирование суперпозиций из нескольких повернутых решеток и также круговых решеток (при замене призмы на конус). Такие нанорешетки перспективны для применения в оптоэлектронике и наноплазмонике.

3. *Управление поляризацией световых пучков.* На основе нанопористого оксида алюминия разработано устройство управления поляризацией световых пучков с широким угловым спектром, которое функционирует как четвертьволновая или полуволновая пластинка [14]. При этом переход от одного режима к другому осуществляется путем варьирования ориентации нанопористой пленки, относительно направления падающего светового пучка.

**Заключение.** Получены композитные металл-диэлектрические (в том числе металл-полимерные) структуры, которые проявляют уникальное свойство – отрицательное преломление. Разработан ряд методик (в том числе основанных на поляризационной интерферометрии) и устройств для исследования оптических свойств МД наноструктур. Созданы плоские суперлинзы на основе металл-диэлектрической слоистой наноструктуры.

### Список использованных источников

1. Cai, W. *Optical metamaterials: Fundamentals and Applications* / W. Cai, V. Shalaev. – New York: Springer-Verlag, 2010. – 201 p. doi.org/10.1007/978-1-4419-1151-3
2. Simulation of Negative Refraction Condition for Fishnet Structures Based on Self-Assembled Nanoparticles Templates / S. Kozik [et al.] // *Proc. of the 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics Metamaterials.* – Oxford, 2015. – P. 520–522.
3. Morphology and Optical Properties of Carboxylated Nitrocellulose Honeycomb Films Modified with Silver Nanoparticles / V. I. Kulikouskaya [et al.] // *Proc. of the 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics Metamaterials.* – Oxford, 2015. – P. 586–588.
4. Langmuir–Blodgett films of polystyrene-poly-2-vinylpyridine with silver nanoparticles / A. Salamianski [et al.] // *Proc. of the 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics Metamaterials.* – Oxford, 2015. – P. 574–576.
5. Composite thin film materials on the basis of silver nanostructures on polymer matrix by methods of chemical metallization and self-assembling / E. Skoptsov [et al.] // *Applied Physics A.* – 2014. – Vol. 117, N 2. – P. 713–718. doi.org/10.1007/s00339-014-8727-2
6. Hyperbolic metamaterials based on quantum-dot plasmon-resonator nanocomposites / S. V. Zhukovsky [et al.] // *Optics Express.* – 2014. – Vol. 22, N 15. – P. 18290–18298. doi.org/10.1364/oe.22.018290
7. Эффективная диэлектрическая проницаемость композитного материала на основе плазмонных наночастиц произвольной формы / С. Е. Козик [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2015. – Т. 82, № 3. – С. 400–405.
8. Investigation of surface roughness influence on hyperbolic metamaterial performance / S. Kozik [et al.] // *Advanced Electromagnetics.* – 2014. – Vol. 3, N 2. – P. 6–9. doi.org/10.7716/aem.v3i2.245
9. Features of hyperbolic metamaterials with extremal optical characteristics / S. N. Kurilkina [et al.] // *J. Optics.* – 2016. – Vol. 18, N 8. – P. 085102. doi.org/10.1088/2040-8978/18/8/085102
10. Kurilkina, S. N. Features of vortex Bessel plasmons generated in metal–dielectric layered structures / S. N. Kurilkina, V. N. Belyi, N. S. Kazak // *J. Optics.* – 2013. – Vol. 15, N 4. – P. 044017. doi.org/10.1088/2040-8978/15/4/044017
11. Far-field plane lens based on a multilayered metal-dielectric structure / V. Belyi [et al.] // *Advanced Electromagnetics.* – 2014. – Vol. 3, N 2. – P. 1–5. doi.org/10.7716/aem.v3i2.242
12. Особенности фокусировки света плоской линзой на основе структуры металл–диэлектрик / Н. С. Казак [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2016. – Т. 60, № 3. – С. 43–50.
13. Daghestani, H. N. Theory and Applications of Surface Plasmon Resonance, Resonant Mirror, Resonant Waveguide Grating, and Dual Polarization Interferometry Biosensors / H. N. Daghestani, B. W. Day // *Sensors.* – 2010. – Vol. 10, N 11. – P. 9630–9646.
14. Преобразование поляризации света с использованием нанопористых пленок оксида алюминия / В. А. Длугович [и др.] // *Журн. приклад. спектроскопии.* – 2015. – Т. 82, № 5. – С. 766–772.

### References

1. Cai W., Shalaev V. *Optical metamaterials: Fundamentals and Applications.* New York, Springer-Verlag, 2010. 201 p. doi.org/10.1007/978-1-4419-1151-3
2. Kozik S., Ravaine S., Belyi V., Kazak N. Simulation of Negative Refraction Condition for Fishnet Structures Based on Self-Assembled Nanoparticles Templates. *Proceedings of the 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics Metamaterials.* Oxford, 2015, pp. 520–522.

3. Kulikouskaya V. I., Kurilkina S. N., Binhussein M. A., Agabekov V. E. Morphology and Optical Properties of Carboxylated Nitrocellulose Honeycomb Films Modified with Silver Nanoparticles. *Proceedings of the 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics Metamaterials*. Oxford, 2015, pp. 586–588.

4. Salamianski A., Skoptsov E., Agashkov A., Binhussein M. A., Agabekov V. Langmuir–Blodgett films of polystyrene-poly-2-vinylpyridine with silver nanoparticles. *Proceedings of the 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics Metamaterials*. Oxford, 2015, pp. 574–576.

5. Skoptsov E., Agabekov V., Binhussein M. A., Egorov D., Ropot P. Composite thin film materials on the basis of silver nanostructures on polymer matrix by methods of chemical metallization and self-assembling. *Applied Physics A*, 2014, vol. 117, no. 2, pp. 713–718. doi.org/10.1007/s00339-014-8727-2

6. Zhukovsky S. V., Ozel T., Mutlugun E., Gaponik N., Eychmüller A., Lavrinenko A. V., Demir H. V., Gaponenko S. V. Hyperbolic metamaterials based on quantum-dot plasmon-resonator nanocomposites. *Optics Express*, 2014, vol. 22, no. 15, pp. 18290–18298. doi.org/10.1364/oe.22.018290

7. Kozik S. E., Skoptsov E. A., Smirnov A. G., Binhussein M. A. Effective Dielectric Constant of Composite Materials Based on Plasmon Nanoparticles of Arbitrary Shape. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, vol. 82, no. 3, pp. 409–414. doi.org/10.1007/s10812-015-0121-0

8. Kozik S., Binhussein M., Smirnov A., Khilo N., Agabekov V. Investigation of surface roughness influence on hyperbolic metamaterial performance. *Advanced Electromagnetics*, 2014, vol. 3, no. 2, pp. 6–9. doi.org/10.7716/aem.v3i2.245

9. Kurilkina S. N., Binhussein M. A., Belyi V. N., Kazak N. S. Features of hyperbolic metamaterials with extremal optical characteristics. *Journal of Optics*, 2016, vol. 18, no. 8, pp. 085102. doi.org/10.1088/2040-8978/18/8/085102

10. Kurilkina S. N., Belyi V. N., Kazak N. S. Features of vortex Bessel plasmons generated in metal–dielectric layered structures. *Journal of Optics*, 2013, vol. 15, no. 4, pp. 044017. doi.org/10.1088/2040-8978/15/4/044017

11. Belyi V. N., Binhussein M., Khilo N. A., Kazak N. S. Far-field flat lens based on multilayered metal-dielectric structure. *Advanced Electromagnetics*, 2014, vol. 3, no. 2, pp. 1–5. doi.org/10.7716/aem.v3i2.242

12. Kazak N. S., Agashkov A. V., Khilo N. A., Varanetski A. M. Peculiarities of light focusing with a flat lens based on the metal–dielectric structure. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 3, pp. 43–50 (in Russian).

13. Daghestani H. N., Day B. W. Theory and Applications of Surface Plasmon Resonance, Resonant Mirror, Resonant Waveguide Grating, and Dual Polarization Interferometry Biosensors. *Sensors*, 2010, vol. 10, no. 11, pp. 9630–9646. doi.org/10.3390/s101109630

14. Dlugunovich V. A., Zhumar A. Y., Kurilkina S. N., Mukhurov N. I. Transformation of light polarization using nanoporous alumina films. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, vol. 82, no. 5, pp. 824–830. doi.org/10.1007/s10812-015-0186-9

## Информация об авторах

*Белый Владимир Николаевич* – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий центром. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v.belyi@dragon.bas-net.by.

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

*Казак Николай Станиславович* – академик, д-р физ.-мат. наук, и. о. директора. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lod@dragon.bas-net.by.

*Курилкина Светлана Николаевна* – д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физики НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.kurilkina@ifanbel.bas-net.by.

*Соломянский Александр Ефимович* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: solasy@mail.ru.

*Куликовская Виктория Игоревна* – канд. хим. наук, заведующая лабораторией. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulikouskaya@gmail.com.

## Information about the authors

*Belyi Vladimir Nikolaevich* – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.belyi@dragon.bas-net.by.

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

*Kazak Nikolai Stanislavovich* – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Acting Director. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lod@dragon.bas-net.by.

*Kurilkina Svetlana Nikolaevna* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief researcher. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.kurilkina@ifanbel.bas-net.by.

*Salamianski Aliksandr Efimovich* – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solasy@mail.ru.

*Kulikouskaya Viktoryia Igaraua* – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulikouskaya@gmail.com.

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 530.145

Поступило в редакцию 19.05.2017

Received 19.05.2017

**М. Н. Сергеенко***Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Гомель, Республика Беларусь***РЕЛЯТИВИСТСКАЯ МОДЕЛЬ МЕЗОНОВ  
С КООРДИНАТНО-ЗАВИСИМОЙ МАССОЙ КВАРКОВ***(Представлено членом корреспондентом Л. М. Томильчиком)*

**Аннотация.** Мезоны моделируются как связанные состояния кварков с координатно-зависимой массой. Взаимодействие кварков описывается КХД-модифицированным корнельским потенциалом с введенной зависимостью от расстояния величиной сильной связи  $\alpha_s(r)$ . Предложено уравнение движения для двух взаимодействующих бесспиновых частиц в системе центра инерции, получены два асимптотических решения этого уравнения для больших и малых расстояний. На этой основе предложена комплексная интерполяционная массовая формула для кварк-антикварковых состояний. Вычисленные в рамках модели спектры масс  $\rho$  и  $D^{*+}$  мезонов оказываются в хорошем согласии с экспериментальными значениями.

**Ключевые слова:** мезон, связанное состояние, потенциал, кварковая модель

**Для цитирования:** Сергеенко, М. Н. Релятивистская модель мезонов с координатно-зависимой массой кварков / М. Н. Сергеенко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 39–45.

**Mikhail N. Sergeenko***Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Republic of Belarus***RELATIVISTIC MODEL OF MESONS WITH THE COORDINATE-DEPENDENT QUARK MASS***(Communicated by Corresponding Member Lev M. Tomilchik)*

**Abstract.** Mesons as bound states of quarks with coordinate-dependent mass are modeled. The interaction of quarks is described by the QCD modified Cornell potential with a strong position-dependent coupling  $\alpha_s(r)$ . The equation of motion for the system of two interacting spinless particles in the center-of-mass frame is suggested. Two asymptotic solutions of this equation for large and small distances are obtained. The mass formula is derived for quark-antiquark bound states on this basis. The mass spectra of the  $\rho$  and  $D^{*+}$  calculated in the framework of the model are in a good agreement with experimental data.

**Keywords:** meson, bound state, potential, quark model

**For citation:** Sergeenko M. N. Relativistic model of mesons with the coordinate-dependent quark mass. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 39–45 (in Russian).

Описание мезонов и их возбуждённых состояний в принципе должно выполняться в рамках квантово-полевой теории сильных взаимодействий – квантовой хромодинамике (КХД). Однако строгое описание в рамках её практических приложений сопряжено с рядом трудностей. Динамику цветовых сил приходится описывать в рамках феноменологических подходов. Одним из них является метод траекторий Редже [1], которые могут быть использованы также для классификации адронов по семействам.

Последовательное описание мезонов как связанных кварк-антикварковых состояний сводится к релятивистской задаче двух тел, которая не имеет точного решения. Трудности строго теоретического описания [2–4] свойств адронов привели к появлению ряда феноменологических кварковых моделей [5–7]. Физические характеристики простейших систем типа кваркониев, глюониев и их резонансов изучались в рамках потенциального подхода [8–11] и в схеме комплексных масс [12].

Существует ряд попыток приведения уравнения Бете–Солпитера [2; 3] к решаемому виду [4]. В одном из подходов предлагается бесспиновое уравнение для собственных значений энергии  $E^* = W$  системы двух частиц в с.ц.и. ( $\hbar = c = 1$ ) [2–4]:

$$\widehat{H}\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r}), \quad \widehat{H} = \sqrt{(-i\vec{\nabla})^2 + m_1^2} + \sqrt{(-i\vec{\nabla})^2 + m_2^2} + V(r). \quad (1)$$

Уравнение (1) получено с использованием ряда приближений: исключается зависимость от времени, не учитывается наличие спинов у частиц и решения с отрицательной энергией [2–4]. Уравнение (1) иногда называют полурелятивистским, поскольку оно не имеет явно ковариантной формы. Основную проблему решения уравнения с гамильтонианом (1) представляет наличие операторов под квадратным корнем, поэтому обычно оно решается численно. Однако часто важно иметь аналитическое решение, хотя бы приближённое.

Потенциал взаимодействия  $V(r)$  может быть нулевой компонентой лоренц-вектора, как в (1), либо лоренц-скаляром или смешанным, так что способ введения взаимодействия является модельным [5; 6; 8–11; 13; 14]. Конституентные кварки в адронах описываются уравнением Дирака, которое модифицируется так, чтобы обеспечить конфайнмент. Появление лоренц-инвариантного потенциала естественно интерпретируется в рамках конформно-плоской геометрии [15; 16], дано объяснение «запирающих» свойств метрики этой геометрии, рассмотрен вопрос о координатной зависимости массы покоя, обладающей трансформационными свойствами лоренц-скаляра.

Исходное бесспиновое уравнение (1) может быть введено и другим способом. Целью настоящей работы является изучение мезонов как задачи двух тел для связанных состояний кварков с координатно-зависимой массой и КХД-модифицированным потенциалом цветового взаимодействия с зависимостью от расстояния величиной сильной связи  $\alpha_s(r)$  [8–11].

Рассмотрим движение двух свободных релятивистских бесспиновых частиц с четырёх-импульсами  $p_1$  и  $p_2$ . Их сумма  $E_1(\mathbf{p}) + E_2(\mathbf{p}) \equiv [\mathbf{p}^2 + m_1^2]^{1/2} + [\mathbf{p}^2 + m_2^2]^{1/2} = W_0 = \sqrt{s} \equiv M$  в с.ц.и. есть полная энергия частиц (где  $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = 0$ ,  $\mathbf{p}_1 = -\mathbf{p}_2 = \mathbf{p}$ ), которая является также инвариантной массой системы  $M$ . Из этого выражения следует равенство

$$4s\mathbf{p}^2 \equiv (s - m_-^2)(s - m_+^2) = \lambda(s, m_1^2, m_2^2) \equiv 4s\kappa^2, \quad (2)$$

где  $\lambda(s, m_1^2, m_2^2)$  – главная инвариантная функция (функция треугольника) [1]  $m_+ = m_1 + m_2$ ,  $m_- = m_1 - m_2$ . Правая часть в (2) содержит только инвариантные массы покоя частиц и системы, поэтому квадрат импульса  $\mathbf{p}^2 = \kappa^2$  частиц (и модуль  $|\mathbf{p}|$  относительного импульса частицы в с.ц.и.) является релятивистским инвариантом. Что изменится при наличии взаимодействия между частицами?

Полная энергия двух взаимодействующих релятивистских частиц в с.ц.и. может быть записана в виде

$$W = \sqrt{\mathbf{p}^2 + m_1^2} + \sqrt{\mathbf{p}^2 + m_2^2} + V(q), \quad (3)$$

где потенциальная энергия  $V(q)$  зависит от координат  $q = (t, \mathbf{r})$ ,  $t = t_1 - t_2$ ,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , и соответствует гамильтониану (1). Здесь  $V(q)$  аддитивен к энергиям частиц и является нулевой компонентой лоренц-вектора. Полная энергия (3) не имеет явно ковариантный вид, но является интегралом (постоянной) движения согласно закону сохранения энергии для замкнутых систем:  $dW/dt = 0$ . Для таких систем гамильтониан не зависит явно от времени. Поскольку координатная зависимость входит только в потенциал  $V(t, r)$ , то он не может зависеть от относительного времени частиц, т. е.  $t = t_1 - t_2 = 0$ , что означает равенство времён  $t_1 = t_2$ , и потенциал зависит только от расстояния  $r$  между частицами. Равенство  $t = 0$  есть одно из условий получения (1). Таким образом, полная энергия  $W$  двух взаимодействующих частиц в с.ц.и. есть инвариантная масса  $M$  этой системы, т. е.  $W = M$ . Но возникает проблема потенциала  $V(r)$  как нерелятивистского объекта в релятивистской теории; он может быть как лоренц-векторным, так и лоренц-скалярным или смешанным.

Релятивистское волновое уравнение движения частицы в скалярном потенциальном поле сформулировано в [13; 14]; в этом подходе потенциал является лоренц-скаляром, аддитивным к массе покоя  $m_0$  частицы: это приводит к понятию частицы с переменной массой  $m(r) = m_0 + S(r)$  такой, что выполняются релятивистские соотношения [13]

$$E^2 - p^2 = m^2(r), \quad E = \gamma m(r), \quad p = \gamma m(r)v. \quad (4)$$

В такой формулировке собственное время  $\tau$  частицы является параметром эволюции [13; 14], а функция  $m(r)$  обладает свойствами (4) инвариантной массы. Этот подход аналогичен развитому ранее в [15; 16] для спиновых кварков в рамках конформно-плоской геометрии.

Конфайнмент в физике адронов можно описать, если потенциал является скалярным [4; 13]. В (3) это можно показать, представив энергии  $E$  частиц в виде суммы кинетической энергии  $T$  и массы покоя, т. е.  $E(\mathbf{p}) = T(\mathbf{p}) + m_0$ . Тогда для системы двух взаимодействующих частиц полную энергию  $W$  системы (3) можно записать так:  $W = T_1(\mathbf{p}) + T_2(\mathbf{p}) + m_1 + m_2 + V(r)$ . В этом случае потенциал аддитивен к массам частиц [5; 6; 13–16] и является лоренц-скаляром. Решения двухчастичных уравнений Дирака рассматривались в [17]. Приведём некоторые качественные соображения в духе работ [13–17]. Сумму лоренц-скаляров можно записать по-разному, например, с весовыми коэффициентами [2–4]. В настоящем сообщении она представляется как  $m_1 + m_2 + V(r) \equiv [m_1 + 1/2V(r)] + [m_2 + 1/2V(r)]$ . Тогда, вводя частицы с переменной массой [13–16], полную энергию  $W$  системы с учётом (4) можно записать так:

$$W = \sqrt{\mathbf{p}^2 + m_1^2(r)} + \sqrt{\mathbf{p}^2 + m_2^2(r)}. \quad (5)$$

Это выражение для полной энергии системы является релятивистским по форме с зависящими от расстояния  $r$  массами частиц  $m_i(r) = m_i + 1/2V(r)$ . Зависимость  $m_i(r)$  может описывать поле виртуальных частиц, испускаемых и поглощаемых взаимодействующими частицами. Выбор весовых коэффициентов  $1/2$  для потенциала можно обосновать тем, что полный импульс системы в с.ц.и. есть  $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = 0$ . Производная этого равенства по собственному времени системы  $\tau$  как параметра эволюции [13] даёт для пространственной части силы Минковского:  $d\mathbf{p}_1 / d\tau + d\mathbf{p}_2 / d\tau \equiv \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 = 0$ , где  $\mathbf{F} = -\vec{\nabla}V$ , так что  $|\mathbf{F}_1| = |\mathbf{F}_2|$ .

Квадрат относительного импульса  $\mathbf{p}^2$  частицы в с.ц.и. выражается из (5) через функцию треугольника  $\lambda(s, m_1^2, m_2^2)$  для масс  $m_1(r), m_2(r)$  и инварианта  $s = W^2 \equiv M^2$  аналогично (2)

$$\mathbf{p}^2 = \frac{1}{4s} \lambda(s = M^2, m_1^2, m_2^2) = \frac{s - m_-^2}{4s} \left[ s - (m_+ + V_{q\bar{q}})^2 \right] \equiv \kappa^2 - U^2(s, r), \quad (6)$$

где постоянная движения  $\kappa^2$  (квадрат относительного импульса частицы) даётся выражением (2) и введена потенциальная функция

$$U^2(s, r) = \frac{s - m_-^2}{4s} \left[ 2m_+ V_{q\bar{q}}(r) + V_{q\bar{q}}^2(r) \right].$$

Волновое уравнение для системы двух частиц следует из (6) согласно фундаментальному принципу соответствия путём замены физических величин операторами, действующими на волновую функцию  $\psi(\mathbf{r})$ ,

$$\left[ (-i\vec{\nabla})^2 + U^2(s, r) \right] \psi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \psi(\mathbf{r}), \quad (7)$$

или для собственных значений квадрата массы

$$\left[ \hat{\pi}^2 + (m_+ + V_{q\bar{q}})^2 \right] \psi(\mathbf{r}) = M^2 \psi(\mathbf{r}), \quad \hat{\pi}^2 = \frac{4s}{s - m_-^2} (-i\vec{\nabla})^2. \quad (8)$$

Постоянные  $\kappa^2$  и  $M$  (интегралы движения) связаны соотношением для энергии двух свободных частиц

$$M = \sqrt{\kappa^2 + m_1^2} + \sqrt{\kappa^2 + m_2^2}.$$

Уравнения (7) и (8) эквивалентны друг другу. Они не решаются известными методами, поэтому в развиваемой модели используется квазиклассический подход, в котором решается соответствующее квазиклассическое уравнение; в сферических координатах для (7) оно имеет вид

$$\left[ -\Delta^c + U^2(s, r) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \Psi(\mathbf{r}), \quad \Delta^c = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (9)$$

Процедура вывода такого уравнения приведена в [18; 19] и сводится к замене оператора Лапласа  $\Delta = \bar{\nabla}^2$  в (7) и (8) каноническим оператором  $\Delta^c$  без первых производных, действующим на функцию состояния  $\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\det g_{\mu\nu}} \psi(\mathbf{r})$ , где  $\det g_{\mu\nu} = r^2 \sin^2 \theta$ ;  $g_{\mu\nu}$  – метрический тензор.

В физике адронов популярным является корнелльский потенциал цветового взаимодействия кварков  $V(r) = -4/3(\alpha_s/r) + \sigma r$  [6], в котором  $\alpha_s$  и  $\sigma$  являются параметрами. Этот потенциал не описывает асимптотически свободные состояния цветных кварков, поскольку величина сильной связи  $\alpha_s$  является параметром. Однако в КХД  $\alpha_s$  является функцией  $\alpha_s(Q)$  с асимптотикой  $\alpha_s(Q) \rightarrow 0$  при  $Q \rightarrow \infty$  (или функцией  $\alpha_s(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow 0$ ). Модификация корнелльского потенциала выполнена в [10; 11], где показано, что величина сильной связи является координатно-зависимой:

$$V_{q\bar{q}}(r) = -\frac{a(r)}{r} + \sigma r, \quad a(r) = \frac{4}{3}\alpha_s(r), \quad \alpha_s(r) = \frac{1}{b_0 \ln[(1 + 4m_g^2 r^2)/\Lambda^2 r^2]}, \quad (10)$$

где  $b_0 = (33 - 2n_f)/12\pi$ ;  $n_f$  – число ароматов кварков;  $m_g$  – масса глюона при  $r \rightarrow \infty$ ;  $\Lambda$  – масштабный параметр в КХД. Потенциал (10) используется в настоящей работе как лоренц-скаляр.

Уравнение (9) не решается аналитически известными методами для потенциала (10), поэтому можно попытаться найти физически мотивированную аппроксимацию решения и спектра развитым в [18; 19] методом. Переменные в (9) разделяются, что даёт радиальное

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{s - m_-^2}{4s} \left[ s - \left( m_+ - \frac{a(r)}{r} + \sigma r \right)^2 \right] - \frac{M_l^2}{r^2} \right\} R(r) = 0 \quad (11)$$

и угловое уравнения. В используемом здесь асимптотическом подходе все полученные после разделения переменных уравнения решаются одним и тем же квазиклассическим методом [18; 19]. Решение углового уравнения этим методом даёт для собственных значений квадрата углового момента  $M_l^2 = (l + 1/2)^2 \hbar^2$  [18; 19], что отличается от известного выражения  $L^2 = l(l + 1)\hbar^2$  в квантовой механике; это отличие является ключевым в проблеме точности квазиклассического метода.

Для решения уравнения (11) используется асимптотический метод. Сначала находятся аналитические решения для двух предельных случаев – асимптотик потенциала (10), т. е. кулоновской (при  $r \rightarrow 0$ ) и линейной (при  $r \rightarrow \infty$ ) частей в отдельности. Наиболее общие выражения для асимптотического решения и условия квантования могут быть записаны в комплексной плоскости. Для кулоновской асимптотики задачи (11) условие квантования имеет вид

$$I(s) = \oint \sqrt{\frac{s - m_-^2}{4s} \left[ s - \left( m_+ - \frac{a(r)}{r} \right)^2 \right] - \frac{M_l^2}{r^2}} dr = 2\pi \left( k + \frac{1}{2} \right), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

Интеграл (12) имеет две особые точки – в нуле и на бесконечности. Он «берётся» с помощью теории вычетов, метода стереографической проекции и свойства асимптотической свободы величины сильной связи  $\alpha_s(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow 0$  [8–11; 18; 19]; это даёт для фазового интеграла (12)

$$I(s) = 2\pi \{ -M_l - i\alpha_\infty m_+ [(s - m_-^2)/4s(s - m_+^2)]^{1/2} \}. \quad (13)$$

Равенства (12) и (13) приводят к квадратному уравнению для  $s = M^2$ , решение которого даёт

$$M_N^2 = \left( \sqrt{\varepsilon_N^2} \pm \sqrt{\varepsilon_N^{2*}} \right)^2 \equiv 4[\operatorname{Re}\{\varepsilon_N^2\} \pm i \operatorname{Im}\{\varepsilon_N^2\}] \equiv (w_N \pm w_N^*)^2, \quad (14)$$

$$w_N = \sqrt{\frac{1}{2} \left( |\varepsilon_N^2| + \operatorname{Re}\{\varepsilon_N^2\} \right)} + i\xi \sqrt{\frac{1}{2} \left( |\varepsilon_N^2| - \operatorname{Re}\{\varepsilon_N^2\} \right)}, \quad (15)$$

где  $\varepsilon_N^2 = m^2(1 - v_N^2) \pm im \cdot m \cdot v_N$ ;  $m_+ = 1/2m_+$ ;  $v_N = 1/2\alpha_\infty/N$ ;  $N = (k + 1/2) + |l + 1/2|$  – главное квантовое число;  $\xi = \operatorname{sign}(\operatorname{Im}\{\varepsilon_N^2\})$  – знак мнимой части  $\varepsilon_N^2$ ;  $\alpha_\infty = (4/3)\alpha_s(r \rightarrow \infty) = 2 / [3b_0 \ln(2m_g / \Lambda)]$ . Выражения (14) и (15) определяют вещественную и мнимую части для собственных значений массы связанного состояния:

$$\operatorname{Re}\{M_N\} = w_N + w_N^* \equiv \sqrt{2 \left( |\varepsilon_N^2| + \operatorname{Re}\{\varepsilon_N^2\} \right)}, \quad \operatorname{Im}\{M_N\} = w_N - w_N^* \equiv \xi \sqrt{2 \left( |\varepsilon_N^2| - \operatorname{Re}\{\varepsilon_N^2\} \right)}.$$

Вещественная часть комплексного выражения (14) есть и первая асимптотика квадрата массы связанного состояния, отвечающая вкладу члена кулоновского типа в потенциале (10).

Уравнение (11) на собственные значения для дальнедействующей части потенциала (10) при  $r \rightarrow \infty$  с учётом слабой связи (кулоновского вклада) имеет четыре точки поворота, поэтому условие квантования есть [10; 11; 18; 19]

$$\oint \sqrt{\frac{s - m_-^2}{4s} \left[ s - \left( m_+ - \frac{a(r)}{r} + \sigma r \right)^2 \right]} - \frac{M_I^2}{r^2} dr = 4\pi \left( k + \frac{1}{2} \right), \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (16)$$

Интеграл (16) «берётся» аналогично предыдущему, что приводит к кубическому уравнению для инварианта  $s = M^2$ :  $s^3 + a_1 s^2 + a_2 s + a_3 = 0$ ;  $a_1 = 16a_\infty \sigma - m_-^2$ ;  $a_2 = 64\sigma^2 (a_\infty^2 - \tilde{N}^2) - 16a_\infty \sigma m_-^2$ ;  $a_3 = -(8a_\infty \sigma m_-)^2$ ;  $\tilde{N} = N + (k + 1/2)$ . Физическое решение этого уравнения (в общем случае комплексное) даётся первым корнем, т. е.  $M_N^2 = \text{Re}\{s_{N,1}\}$ .

Таким образом, имеем два асимптотических выражения для квадрата массы резонансов – (14) и  $M_N^2 = \text{Re}\{s_{N,1}\}$  из решения кубического уравнения. Массовая формула для мезонов выводится с помощью процедуры интерполяции Паде для этих двух асимптотик [18; 19], которая в итоге сводится к их простой сумме:

$$M_N^2 = (m_1 + m_2)^2 (1 - v_N^2) \pm 2i(m_1^2 - m_2^2)v_N + \text{Re}\{s_{N,1}\}, \quad v_N = \frac{1}{2} \frac{\alpha_\infty}{N}. \quad (17)$$

Асимптотическая интерполяционная массовая формула (17) является комплексным выражением. Как и потенциал (10) это есть анзац; она представлена суммой вкладов двух предельных асимптотических выражений: кулоновского вклада при малых  $r$  и линейного на больших расстояниях. Эта формула пригодна для расчёта масс  $Q\bar{q}$ -мезонов, лёгких и тяжёлых кваркониев, глюболов и соответствующих траекторий Редже. В данной работе она используется для расчёта масс мезонов и резонансов семейств  $\rho$  и  $D^{**}$  траекторий Редже.

Результаты расчётов по нашей модели, сравнение с результатами вычислений по модели [17] из решения двухчастичных уравнений Дирака и данными экспериментов [20] приведены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1. Массы резонансов траектории Редже семейства  $\rho$ -мезона  
T a b l e 1. Masses of the resonances of the Regge trajectories of the  $\rho$ -meson family

Состояние $(n_r + 1)^{2S+1}L_{J_z}$ State $(n_r + 1)^{2S+1}L_{J_z}$	$m_{\text{теор}}$ , МэВ/c <sup>2</sup> формула (17) $m_{\text{теор}}$ , MeV/s <sup>2</sup> formula (17)	$m_{\text{теор}}$ , МэВ/c <sup>2</sup> работа [17] $m_{\text{теор}}$ , MeV/s <sup>2</sup> reference [17]	$m_{\text{эксп}}$ , МэВ/c <sup>2</sup> эксперимент $m_{\text{эксп}}$ , MeV/s <sup>2</sup> experiment	Параметр Parameter
$1^3S_1 \rho(770)$	775,5	792,1	$775,3 \pm 0,3$	$\alpha_\infty/2 = 1,560$ $\sigma/2 = 139,2 \pm 0,1$ МэВ <sup>2</sup> $m_u = 198,9 \pm 0,7$ МэВ $m_d = 300,1 \pm 0,6$ МэВ $\Lambda = 503,2$ МэВ $m_g = 416$ МэВ $\langle \varepsilon \rangle \approx 0,58\%$
$1^3P_2 a_2(1320)$	1313,1	1310,0	$1318,3 \pm 0,6$	
$1^3D_3 \rho_3(1690)$	1689,1	1710,2	$1688,8 \pm 2,1$	
$1^3F_4 a_4(2040)$	1992,8	2033,1	$1996,3 \pm 10$	
$1^3G_5 a_5(2040)$	2255,0	2307,3	–	
$2^3S_1 \rho(1700)$	1680,3	1775,4	$1720,0 \pm 20$	
$3^3S_1 \rho(1450)$	2249,8	2333,7	–	

Т а б л и ц а 2. Массы резонансов траектории Редже семейства  $D^{**}$ -мезонов  
T a b l e 2. Masses of the resonances of the Regge trajectories of the  $D^{**}$ -meson family

Состояние $(n_r + 1)^{2S+1}L_{J_z}$ State $(n_r + 1)^{2S+1}L_{J_z}$	$m_{\text{теор}}$ , МэВ/c <sup>2</sup> формула (17) $m_{\text{теор}}$ , MeV/s <sup>2</sup> formula (17)	$m_{\text{теор}}$ , МэВ/c <sup>2</sup> работа [17] $m_{\text{теор}}$ , MeV/s <sup>2</sup> reference [17]	$m_{\text{эксп}}$ , МэВ/c <sup>2</sup> эксперимент $m_{\text{эксп}}$ , MeV/s <sup>2</sup> experiment	Параметр Parameter
$1^3S_1 D^*(2010)$	2010,3	2005,3	$2010,3 \pm 0,1$	$\alpha_\infty/2 = 1,3891$ $\sigma/2 = 248,9 \pm 0,8$ МэВ <sup>2</sup> $m_d = 300,1 \pm 0,6$ МэВ $m_c = 1244,2 \pm 0,7$ МэВ $\Lambda = 473,1$ МэВ $m_g = 416$ МэВ $\langle \varepsilon \rangle \approx 0,001\%$
$1^3P_2 D^*(2460)$	2464,4	2382,3	$2464,3 \pm 1,6$	
$1^3D_3 D^*(1D)$	2848,1	–	–	
$1^3F_4 D^*(1F)$	3182,3	–	–	
$1^3G_4 D^*(1G)$	3482,7	–	–	
$2^3S_1 D^*(2S)$	2814,6	–	–	
$3^3S_1 D^*(3S)$	3460,2	–	–	

Наилучшее согласие с данными [20] достигается для приведенных значений параметров. Здесь даются половинные значения  $\alpha_\infty/2$  и  $\sigma/2$  параметров потенциала, которые обычно приводятся в модельных расчётах адронных процессов рассеяния. Согласие расчётов с данными достаточно хорошее, средняя относительная ошибка менее одного процента, хотя спиновые поправки здесь не учитывались. Точность описания различна для разных состояний и отличается с расчётами по модели [17]. Отметим, что масса глюона  $m_g = 416$  МэВ фиксирована из расчётов для глюоболов [8–11], масса  $d$ -кварка  $m_d \approx 300$  МэВ, входящего в состав рассматриваемых  $Q\bar{q}$ -состояний, в пределах ошибок оказалась приблизительно одинаковой при фитировании данных. Хорошее согласие рассчитанных физических характеристик с экспериментальными данными является главным аргументом в пользу предложенного в работе уравнения и метода его исследования.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность члену-корреспонденту Л. М. Томильчику за многочисленные обсуждения и критические замечания, докторам физ.-мат. наук Е. А. Толкачёву за полезные советы и Ю. А. Курочкину за поддержку и внимание к работе.

**Acknowledgements.** The author is very grateful to Corresponding Member L. M. Tomilchik for numerous discussions and valuable comments, D. Sc. E. A. Tolkachev for helpful advice and D. Sc. Yu. A. Kurochkin for support and attention to the work.

### Список использованных источников

1. Коллинз, П. Введение в реджевскую теорию и физику высоких энергий / П. Коллинз. – М.: Атомиздат, 1980. – 432 с.
2. Lucha, W. Instantaneous Bethe-Salpeter Kernel for the Lightest Pseudoscalar Mesons / W. Lucha, F. F. Schoberl // *Physical Review D*. – 2016. – Vol. 93, iss. 9. – P. 096005–096014. doi.org/10.1103/physrevd.93.096005
3. Salpeter, E. E. A Relativistic Equation for Bound-State Problems / E. E. Salpeter, H. A. Bethe // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 84, iss. 6. – P. 1232–1241. doi.org/10.1103/physrev.84.1232
4. Semay, C. An upper bound for asymmetrical spinless Salpeter equations / C. Semay // *Phys. Lett. A*. – 2012. – Vol. 376, N 33. – P. 2217–2221. doi.org/10.1016/j.physleta.2012.05.046
5. Ebert, D. Spectroscopy and Regge trajectories of heavy quarkonia and Bc mesons / D. Ebert, R. N. Faustov, V. O. Galkin // *Euro. Phys. J. C*. – 2011. – Vol. 71, N 12. – P. 1825–1837. doi.org/10.1140/epjc/s10052-011-1825-9
6. Quarkonia and their transitions / E. Eichten [et al.] // *Rev. Mod. Phys.* – 2008. – Vol. 80, N 3. – P. 1161–1193. doi.org/10.1103/revmodphys.80.1161
7. Morpurgo, G. Field theory and the nonrelativistic quark model: a parametrization of meson masses / G. Morpurgo // *Phys. Rev. D*. – 1990. – Vol. 41, N 9. – P. 2865–2870.
8. Sergeenko, M. N. Glueballs and the Pomeron / M. N. Sergeenko // *Eur. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 89, N 1. – P. 11001–11007. doi.org/10.1209/0295-5075/89/11001
9. Sergeenko, M. N. An Interpolating mass formula and Regge trajectories for light and heavy quarkonia / M. N. Sergeenko // *Z. Phys. C*. – 1994. – Vol. 64, N 2. – P. 315–322. doi.org/10.1007/bf01557404
10. Сергеенко, М. Н. Массы адронов и траектории Редже для потенциала типа воронки / М. Н. Сергеенко // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2011. – Т. 55, № 5. – С. 40–43.
11. Sergeenko, M. N. Glueball masses and Regge trajectories for the QCD-inspired potential / M. N. Sergeenko // *Euro. Phys. J. C*. – 2012. – Vol. 72, N 8. – P. 2128–2139. doi.org/10.1140/epjc/s10052-012-2128-5
12. Sergeenko, M. N. Masses and widths of Resonances for the Cornell Potential / M. N. Sergeenko // *Advances in High Energy Physics*. – 2013. – Vol. 2013. Article ID 325431. – P. 1–7. doi.org/10.1155/2013/325431
13. Huang, Y.-S. Schrodinger-Like Relativistic Wave Equation of Motion for the Lorentz-Scalar Potential / Y.-S. Huang // *Foundations of Physics*. – 2001. – Vol. 31, N 9. – P. 1287–1298. doi.org/10.1023/a:1012270110871
14. Bhaduri, R. K. Models of the Nucleon (From Quark to Soliton) / R. K. Bhaduri. – New York: Addison-Wesley, 1988. – 360 p.
15. Томильчик, Л. М. Эффекты конфайнмента кварков в конформно-плоской фоновой метрике / Л. М. Томильчик // *Ковариантные методы в теоретической физике. Физика элементарных частиц и теория относительности*. – Минск, 2001. – Вып. 5. – С. 155–161.
16. Горбацевич, А. К. Уравнение движения частиц в конформно плоском пространстве и удержание кварков / А. К. Горбацевич, Л. М. Томильчик // *Проблемы физики высоких энергий в теории поля*, Протвино, 7–13 июля 1986 г. – М., 1987. – С. 378–383.
17. Crater, H.W. Two-body Dirac equations for meson spectroscopy / H. W. Crater, P. Van Alstine // *Phys. Rev. D*. – 1988. – Vol. 37, N 7. – P. 1982–2000. doi.org/10.1103/physrevd.37.1982
18. Sergeenko, M. N. Semiclassical wave equation and exactness of the WKB method / M. N. Sergeenko // *Phys. Rev. A*. – 1996. – Vol. 53, N 6. – P. 3798–3804. doi.org/10.1103/physreva.53.3798
19. Sergeenko, M. N. Relativistic semiclassical wave equation and its solution / M. N. Sergeenko // *Mod. Phys. Lett. A*. – 1997. – Vol. 12, N 37. – P. 2859–2871. doi.org/10.1142/s0217732397002983
20. Review of Particle Physics / K. A. Olive [et al.] // *Chinese Physics C*. – 2014. – Vol. 38, N 9. – P. 090001. doi.org/10.1088/1674-1137/38/9/090001

## References

1. Collins P. D. B. *An Introduction to Regge Theory and High-Energy Physics*. Cambridge University Press, 1977. 460 p. doi.org/10.1017/cbo9780511897603
2. Lucha W., Schoberl F. F. Instantaneous Bethe-Salpeter Kernel for the Lightest Pseudoscalar Mesons. *Physical Review D*, 2016, vol. 93, iss. 9, pp. 096005–096014. doi.org/10.1103/physrevd.93.096005
3. Salpeter E. E., Bethe H. A. A Relativistic Equation for Bound-State Problems. *Physical Review*, 1951, vol. 84, iss. 6, pp. 1232–1242. doi.org/10.1103/physrev.84.1232
4. Semay C. An upper bound for asymmetrical spinless Salpeter equations. *Physics Letters A*, 2012, vol. 376, no. 33, pp. 2217–2221. doi.org/10.1016/j.physleta.2012.05.046
5. Ebert D., Faustov R. N., Galkin V. O. Spectroscopy and Regge trajectories of heavy quarkonia and  $B_c$  mesons. *The European Physical Journal C*, 2011, vol. 71, no. 12, pp. 1825–1837. doi.org/10.1140/epjc/s10052-011-1825-9
6. Eichten E., Godfrey S., Mahlke H., Rosner J. L. Quarkonia and their transitions. *Review of Modern Physics*, 2008, vol. 80, no. 3, pp. 1161–1193. doi.org/10.1103/revmodphys.80.1161
7. Morpurgo G. Field theory and the nonrelativistic quark model: a parametrization of the meson masses. *Physical Review D*, 1990, vol. 41, no. 9, pp. 2865–2870. doi.org/10.1103/physrevd.41.2865
8. Sergeenko M. N. Glueballs and the Pomeron. *EuroPhysics Letters*, 2010, vol. 89, no. 1, pp. 11001–11007. doi.org/10.1209/0295-5075/89/11001
9. Sergeenko M. N. An Interpolating mass formula and Regge trajectories for light and heavy quarkonia. *Zeitschrift fur Physik C*, 1994, vol. 64, no. 2, pp. 315–322. doi.org/10.1007/bf01557404
10. Sergeenko M. N. Hadron masses and Regge trajectories for the funnel-type potential. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2011, vol. 55, no. 5, pp. 40–43 (in Russian).
11. Sergeenko M. N. Glueball masses and Regge trajectories for the QCD-inspired potential. *The European Physical Journal C*, 2012, vol. 72, no. 8, pp. 2128–2139. doi.org/10.1140/epjc/s10052-012-2128-5
12. Sergeenko M. N. Masses and widths of Resonances for the Cornell Potential. *Advances in High Energy Physics*, 2013, vol. Art. ID 325431, pp. 1–7. doi.org/10.1155/2013/325431
13. Huang Y.-S. Schrodinger-Like Relativistic Wave Equation of Motion for the Lorentz-Scalar Potential. *Foundations of Physics*, 2001, vol. 31, no. 9, pp. 1287–1298. doi.org/10.1023/a:1012270110871
14. Bhaduri R. K. *Models of the Nucleon (From Quark to Soliton)*. New York, Addison-Wesley, 1988. 360 p.
15. Tomilchik L. M. Effects of confinement in conformal-plane background gauge. *Kovariantnye metody v teoreticheskoi fizike. Fizika elementarnykh chastits i teoriya otnositel'nosti* [Covariant methods in theoretical physics. Elementary Particle Physics and theory of relativity]. Minsk, 2001, iss. 5, pp. 155–161 (in Russian).
16. Gorbatshevich A. K., Tomilchik L. M. Particle equation of motion in conformal plane space and quark confinement. *Problemy fiziki vysokikh energii v teorii polya, Protvino, 7–13 iyulya 1986 g.* [Problems on high energy physics and field theory, Protvino, July 7–13, 1986]. Moscow, 1987, pp. 378–383 (in Russian).
17. Crater H. W., Alstine P. Van. Two-body Dirac equations for meson spectroscopy. *Physical Review D*. 1988, vol. 37, no. 7, pp. 1982–2000. doi.org/10.1103/physrevd.37.1982
18. Sergeenko M. N. Semiclassical wave equation and exactness of the WKB method. *Physical Review A*, 1996, vol. 53, no. 6, pp. 3798–3804. doi.org/10.1103/physreva.53.3798
19. Sergeenko M. N. Relativistic semiclassical wave equation and its solution. *Modern Physics Letters A*, 1997, vol. 12, no. 37, pp. 2859–2871. doi.org/10.1142/s0217732397002983
20. Olive K. A. et al. Review of Particle Physics. *Chinese Physics C*, 2014, vol. 38, no. 9, p. 090001. doi.org/10.1088/1674-1137/38/9/090001

## Информация об авторе

Сергеенко Михаил Николаевич – д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины (ул. Советская, 104, 246019, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: mnsergey@tut.by.

## Information about the author

Sergeenko Mikhail Nikolaevich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Francisk Skorina Gomel State University (104, Sovetskaya Str., 246019, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: mnsergey@tut.by.

**Aleksandr V. Baran, Vladimir V. Kudryashov**

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

## TUNNELING THROUGH A SMOOTH PARABOLIC DOUBLE BARRIER

*(Communicated by Corresponding Member Lev M. Tomilchik)*

**Abstract.** The exact description of tunneling is given for a smooth symmetric double barrier which is constructed with the help of both parabolic and inverted parabolic potentials. The analytical expression for transmission coefficient is found. The resonant tunneling condition is obtained. The dependence of transmission coefficient on incident particle energy is presented for different values of double barrier parameters. It is established that the number of resonances increases with growing the width of barriers and the distance between barriers. The continuous wave functions are expressed in terms of the confluent hypergeometric functions. The real and imaginary components of wave functions are shown at the resonance values of energy. The proposed smooth parabolic potential extends a very limited list of exactly solvable models that describe tunneling through double barriers. The variable shape of the considered double barrier gives the supplementary possibilities to simulate tunneling processes.

**Keywords:** tunneling, parabolic double barrier, transmission coefficient

**For citation:** Baran A. V., Kudryashov V. V. Tunneling through a smooth parabolic double barrier. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 46–51.

**А. В. Баран, В. В. Кудряшов**

*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

## ТУННЕЛИРОВАНИЕ ЧЕРЕЗ ГЛАДКИЙ ПАРАБОЛИЧЕСКИЙ ДВОЙНОЙ БАРЬЕР

*(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)*

**Аннотация.** Дано точное описание туннелирования для гладкого симметричного двойного барьера, который построен с помощью как параболических, так и перевернутых параболических потенциалов. Найдено аналитическое выражение для коэффициента прохождения. Получено условие резонансного туннелирования. Представлена зависимость коэффициента прохождения от энергии налетающей частицы для различных значений параметров двойного барьера. Установлено, что число резонансов растет с увеличением ширины барьеров и расстояния между барьерами. Непрерывные волновые функции выражены через вырожденные гипергеометрические функции. Показаны реальные и мнимые составляющие волновых функций при резонансных значениях энергии. Предложенный параболический потенциал расширяет весьма ограниченный перечень точно решаемых моделей, которые описывают туннелирование через двойные барьеры. Варьируемая форма рассматриваемого двойного барьера дает дополнительные возможности моделирования процессов туннелирования.

**Ключевые слова:** туннелирование, параболический двойной барьер, коэффициент прохождения

**Для цитирования:** Баран, А. В. Туннелирование через гладкий параболический двойной барьер / А. В. Баран, В. В. Кудряшов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 46–51.

**Introduction.** The first observation of the resonant tunneling in semiconductor heterostructures [1] induced considerable interest to a wide variety of potentials which can simulate the double-barrier physical structures. For instance, the rectangular [2], triangular [3] and trapezoidal [4] double-barrier potentials were considered. These potentials are not smooth but allow the exact solutions of the Schrödinger equation. The smooth potential was proposed in [5] using Gaussian functions, however this potential does not permit exact analytical solution. The phenomenon of resonant tunneling was also analyzed in the framework of model with the parabolic well between two rectangular barriers [6]. At last, the double-barrier potential was composed with the help of two separated inverted parabolas in [7]. Note that the first derivatives of potentials in [6] and [7] are discontinuous. At the same time the smooth single barrier was constructed in [8] using both parabolas and inverted parabolas. It is not hard to

perform transition from the single barrier to the double barrier by means of the simple duplication of the potential profile proposed in [8].

The new symmetric potential function is of the form

$$V(q) = V_0 \begin{cases} 0, & (2+k)q_0 < |q|, \\ \frac{(|q| - (2+k)q_0)^2}{(1-g)q_0^2}, & (1+g+k)q_0 < |q| < (2+k)q_0, \\ 1 - \frac{(|q| - (1+k)q_0)^2}{gq_0^2}, & (1-g+k)q_0 < |q| < (1+g+k)q_0, \\ \frac{(|q| - kq_0)^2}{(1-g)q_0^2}, & kq_0 < |q| < (1-g+k)q_0, \\ 0, & 0 < |q| < kq_0. \end{cases} \quad (1)$$

Here  $0 < g < 1$ ,  $k > 0$ ,  $2q_0$  is the width of each barrier and  $2kq_0$  is the distance between barriers. The second derivative of the function (1) is discontinuous at the points  $\mp(2+k)q_0$ ,  $\mp(1+g+k)q_0$ ,  $\mp(1-g+k)q_0$  and  $\mp kq_0$ . However, both the function (1) and its first derivative are continuous. The presence of a varied parameter  $g$  allows to change a shape of double-barrier potential in the wide range.

**Analytical description of tunneling.** We are interesting in solving the Schrödinger equation

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

where  $V(q)$  takes the form (1). It is convenient to introduce dimensionless quantities

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

The transformed Schrödinger equation is given as

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

with the scaled potential

$$v(x) = \begin{cases} 0, & (2+k)x_0 < |x|, \\ \frac{(|x| - (2+k)x_0)^2}{(1-g)x_0^2}, & (1+g+k)x_0 < |x| < (2+k)x_0, \\ 1 - \frac{(|x| - (1+k)x_0)^2}{gx_0^2}, & (1-g+k)x_0 < |x| < (1+g+k)x_0, \\ \frac{(|x| - kx_0)^2}{(1-g)x_0^2}, & kx_0 < |x| < (1-g+k)x_0, \\ 0, & 0 < |x| < kx_0. \end{cases} \quad (3)$$

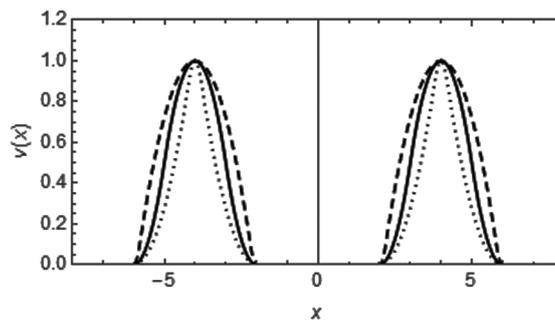


Fig. 1. The scaled potential  $v(x)$  for different values of  $g$

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

The simplicity of the considered potential (3) permits to find the exact solutions of Eq. (2) in nine regions. The wave function is represented in the following way

$$\psi(x) = \begin{cases} \exp(i\sqrt{e}x) + A_1 \exp(-i\sqrt{e}x), & x < -(2+k)x_0, \\ A_2 y_{s1}(z_s^{++}) + A_3 y_{s2}(z_s^{++}), & -(2+k)x_0 < x < -(1+g+k)x_0, \\ A_4 y_{c1}(z_c^+) + A_5 y_{c2}(z_c^+), & -(1+g+k)x_0 < x < -(1-g+k)x_0, \\ A_6 y_{s1}(z_s^+) + A_7 y_{s2}(z_s^+), & -(1-g+k)x_0 < x < -kx_0, \\ A_8 \cos(\sqrt{e}x) + A_9 \sin(\sqrt{e}x), & -kx_0 < x < kx_0, \\ A_{10} y_{s1}(z_s^-) + A_{11} y_{s2}(z_s^-), & kx_0 < x < (1-g+k)x_0, \\ A_{12} y_{c1}(z_c^-) + A_{13} y_{c2}(z_c^-), & (1-g+k)x_0 < x < (1+g+k)x_0, \\ A_{14} y_{s1}(z_s^{--}) + A_{15} y_{s2}(z_s^{--}), & (1+g+k)x_0 < x < (2+k)x_0, \\ A_{16} \exp(i\sqrt{e}x), & (2+k)x_0 < x. \end{cases}$$

There are the incident and reflected waves in the region  $x < -(2+k)x_0$  and there is the transmitted wave in the region  $x > (2+k)x_0$ . It is not hard to show that the particular solutions in the regions  $kx_0 < |x| < (2+k)x_0$  are expressed in terms of the confluent hypergeometric functions [9]. In the regions  $(1+g+k)x_0 < |x| < (2+k)x_0$  and  $kx_0 < |x| < (1-g+k)x_0$ , the explicit solutions are given by formulas

$$\begin{aligned} y_{s1}(z_s) &= e^{-z_s^2/4} M\left(\frac{a_s}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{z_s^2}{2}\right), \\ y_{s2}(z_s) &= z_s e^{-z_s^2/4} M\left(\frac{a_s}{2} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, \frac{z_s^2}{2}\right), \\ z_s^{\pm\pm}(x) &= \left(\frac{2}{x_0}\right)^{1/2} \frac{(x \pm (2+k)x_0)}{(1-g)^{1/4}}, \quad z_s^\pm(x) = \left(\frac{2}{x_0}\right)^{1/2} \frac{(x \pm kx_0)}{(1-g)^{1/4}}, \\ a_s &= -\frac{\sqrt{1-g}}{2} x_0 e. \end{aligned}$$

In the regions  $(1-g+k)x_0 < |x| < (1+g+k)x_0$ , we have the following solutions

$$\begin{aligned} y_{c1}(z_c) &= \frac{1}{2} \left\{ e^{-iz_c^2/4} M\left(-\frac{ia_c}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{iz_c^2}{2}\right) + e^{iz_c^2/4} M\left(\frac{ia_c}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{iz_c^2}{2}\right) \right\}, \\ y_{c2}(z_c) &= \frac{z_c}{2} \left\{ e^{-iz_c^2/4} M\left(-\frac{ia_c}{2} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, \frac{iz_c^2}{2}\right) + e^{iz_c^2/4} M\left(\frac{ia_c}{2} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}, -\frac{iz_c^2}{2}\right) \right\}, \\ z_c^\pm(x) &= \left(\frac{2}{x_0}\right)^{1/2} \frac{(x \pm (1+k)x_0)}{g^{1/4}}, \\ a_c &= \frac{\sqrt{g}}{2} x_0 (1-e). \end{aligned}$$

It should be stressed that these solutions are real.

Applying the continuity conditions on the wave function and its first derivative at eight points  $\mp(2+k)x_0$ ,  $\mp(1+g+k)x_0$ ,  $\mp(1-g+k)x_0$  and  $\mp kx_0$ , one can get the system of sixteen algebraic equations for sixteen coefficients  $A_i$ . It is easily to solve this system but the solutions are very cumbersome. Therefore we represent only one coefficient

$$A_{16} = \frac{1}{2} \left( \frac{L_- + i\sqrt{e}}{L_- - i\sqrt{e}} - \frac{L_+ + i\sqrt{e}}{L_+ - i\sqrt{e}} \right) \exp(-2(2+k)ix_0\sqrt{e}),$$

where we use notations

$$L_+ = \left( 1 - \frac{2\sqrt{e}}{b_1 + b_2} \tan(kx_0\sqrt{e}) \right)^{-1} \left( \frac{2b_1b_2}{b_1 + b_2} - \sqrt{e} \tan(kx_0\sqrt{e}) \right),$$

$$L_- = \left( 1 + \frac{b_1 + b_2}{2\sqrt{e}} \tan(kx_0\sqrt{e}) \right)^{-1} \left( \frac{b_1 + b_2}{2} + \frac{b_1b_2}{\sqrt{e}} \tan(kx_0\sqrt{e}) \right),$$

$$b_1 = \left( \frac{2}{x_0} \right)^{1/2} \frac{1}{(1-g)^{1/4}} \frac{f_{11}}{f_{21}}, \quad b_2 = \left( \frac{2}{x_0} \right)^{1/2} \frac{1}{(1-g)^{1/4}} \frac{f_{12}}{f_{22}},$$

$$f_{ij} = g^{-1/4} \bar{y}_{si} \bar{y}'_{cj} + (1-g)^{-1/4} \bar{y}_{cj} \bar{y}'_{si}, \quad i=1, 2, \quad j=1, 2,$$

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

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

The square of the absolute value of  $A_{16}$  is the transmission coefficient  $T$  for the proposed double-barrier potential (1). The final exact expression is

$$T = |A_{16}|^2 = \left( 1 + \frac{d^2}{e} \right)^{-1},$$

where

$$d = \frac{L_+ L_- + e}{L_+ - L_-}.$$

It should be noted that the resonant tunneling ( $T = 1$ ) is realized at selected values of  $e$  which are the solutions of equation  $d(e) = 0$ .

**Graphic presentation of results.** The dependence of the transmission coefficient  $T$  on a scaled energy  $e$  is given in figures 2–4 for different values of the barrier parameters  $x_0, k$  and  $g$ . It is seen that the number of resonances increases with the growth of  $x_0$  and  $k$ . The resonant energies shift toward the higher values if  $g$  grows.

At last, the real (solid lines) and the imaginary (dashed lines) components of the wave functions are represented in fig. 5 at two resonant values of energy for  $x_0 = 2, k = 1$  and  $g = 0.5$ .

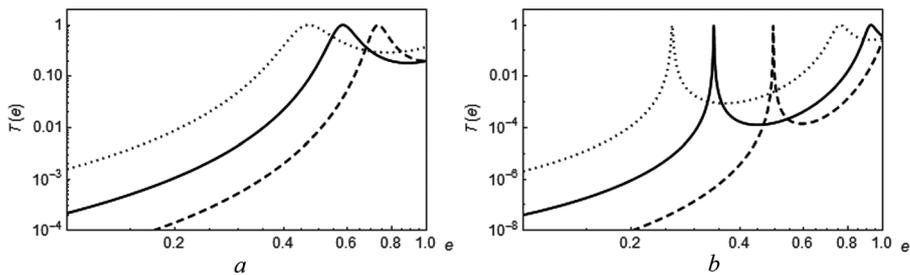


Fig. 2. Dependence of  $T$  on  $e$  at  $k = 0$ :  $a$  – for  $x_0 = 2$ ,  $b$  – for  $x_0 = 4$

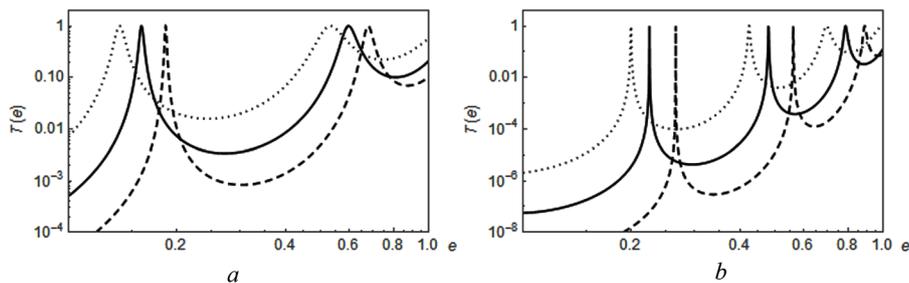


Fig. 3. Dependence of  $T$  on  $e$  at  $k = 1$ :  $a$  – for  $x_0 = 2$ ,  $b$  – for  $x_0 = 4$

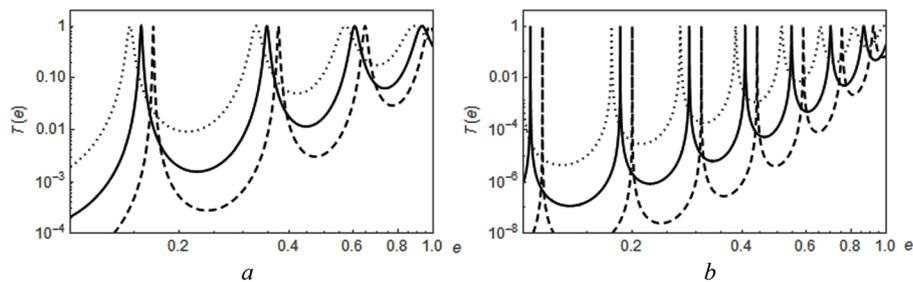


Fig. 4. Dependence of  $T$  on  $e$  at  $k=3$ :  $a$  – for  $x_0=2$ ,  $b$  – for  $x_0=4$

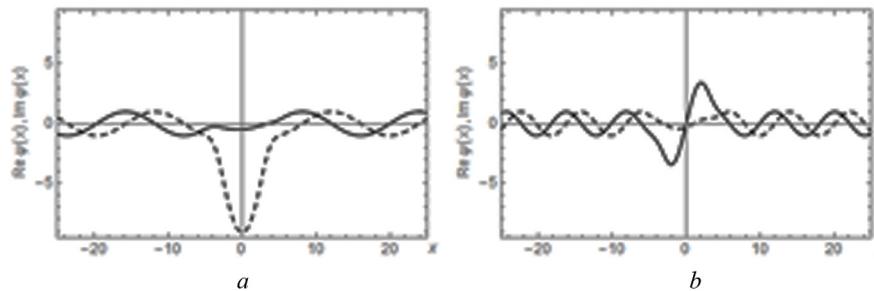


Fig. 5. Wave function for  $x_0=2$ ,  $k=1$  and  $g=0.5$ :  $a$  – for  $e=0.159361$ ,  $b$  – for  $e=0.599483$

**Conclusion.** The proposed smooth parabolic potential extends a very limited list of exactly solvable models that describe tunneling through double barriers. The variable shape of considered barrier gives the supplementary possibilities to simulate the tunneling processes. In addition to the symmetric potential examined in the present paper it is desirable to consider more complicated asymmetric smooth parabolic potential which will allow to find the exact solution too.

## References

1. Chang L. L., Esaki L., Tsu R. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Applied Physics Letters*, 1974, vol. 24, no. 12, pp. 593–595. doi.org/10.1063/1.1655067
2. Yamamoto H. Resonant tunneling condition and transmission coefficient in a symmetrical one-dimensional rectangular double-barrier system. *Applied Physics A*, 1987, vol. 42, no. 3, pp. 245–248. doi.org/10.1007/BF00620608
3. Ohmukai M. Triangular double barrier resonant tunneling. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, vol. 116, no. 1, pp. 87–90. doi.org/10.1016/j.mseb.2004.09.021
4. Ihaba H., Kurosawa K., Okuda M. Resonant tunneling in double-barrier structures with trapezoidal profiles. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, vol. 28, part 1, no. 11, pp. 2201–2205. doi.org/10.1143/JJAP.28.2201
5. Dutt A., Karr S. Smooth double barriers in quantum mechanics. *American Journal of Physics*, 2010, vol. 78, no. 12, pp. 1352–1360. doi.org/10.1119/1.3481701
6. Kaczmarek E. Analysis of resonant tunneling for parabolic double barrier structure. *Acta Physica Polonica A*, 1998, vol. 94, no. 3, pp. 379–382. doi.org/10.12693/APhysPolA.94.379
7. Bati M., Sakiroglu S., Sokmen I. Electron transport in electrically biased inverse parabolic double-barrier structure. *Chinese Physics B*, 2016, vol. 25, no. 5, pp. 057307(7). doi.org/10.1088/1674-1056/25/5/057307
8. Kudryashov V. V., Baran A. V. Tunneling through a smooth parabolic barrier of finite height. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 6, pp. 43–47 (in Russian).
9. Abramovitz M., Stegun I. A. (eds). *Handbook of Mathematical Functions*. New York, Dover, 1970. 1060 p.

## Список использованных источников

1. Chang, L. L. Resonant tunneling in semiconductor double barriers / L. L. Chang, L. Esaki, R. Tsu // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 24, N 12. – P. 593–595. doi.org/10.1063/1.1655067
2. Yamamoto, H. Resonant tunneling condition and transmission coefficient in a symmetrical one-dimensional rectangular double-barrier system / H. Yamamoto // Appl. Phys. A. – 1987. – Vol. 42, N 3. – P. 245–248. doi.org/10.1007/BF00620608
3. Ohmukai, M. Triangular double barrier resonant tunneling / M. Ohmukai // Materials Science and Engineering B. – 2005. – Vol. 116, N 1. – P. 87–90. doi.org/10.1016/j.mseb.2004.09.021
4. Ihaba, H. Resonant tunneling in double-barrier structures with trapezoidal profiles / H. Inaba, K. Kurosawa, M. Okuda // Japanese J. of Appl. Phys. – 1989. – Vol. 28, Part 1, N 11. – P. 2201–2205. doi.org/10.1143/JJAP.28.2201

5. Dutt, A. Smooth double barriers in quantum mechanics / A. Dutt, S. Karr // *Am. J. Phys.* – 2010. – Vol. 78, N 12. – P. 1352–1360. doi.org/10.1119/1.3481701
6. Kaczmarek, E. Analysis of resonant tunneling for parabolic double barrier structure / E. Kaczmarek // *Acta Physica Polonica A.* – 1998. – Vol. 94, N 3. – P. 379–382. doi.org/10.12693/APhysPolA.94.379
7. Bati, M. Electron transport in electrically biased inverse parabolic double-barrier structure / M. Bati, S. Sakiroglu, I. Sokmen // *Chin. Phys. B.* – 2016. – Vol. 25, N 5. – P. 057307(7). doi.org/10.1088/1674-1056/25/5/057307
8. Кудряшов, В. В. Туннелирование через гладкий параболический барьер конечной высоты / В. В. Кудряшов, А. В. Баран // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 43–47.
9. Abramovitz, M. Handbook of Mathematical Functions / M. Abramovitz, I. A. Stegun (eds). – New York: Dover, 1970. – 1060 p.

### Information about the authors

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

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

### Информация об авторах

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

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

**Н. А. Поклонский, А. И. Ковалев, С. А. Вырко**

*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

## **НИЗКОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОЕМКОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДИОДА С ПРЫЖКОВОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ ПО ТРЕХЗАРЯДНЫМ ДЕФЕКТАМ**

*(Представлено академиком Н. М. Олехновичем)*

**Аннотация.** Впервые теоретически рассчитана емкость полупроводникового  $p^+n^+$ -диода, в котором и  $p^+$ -область, и  $n^+$ -область полностью компенсированы точечными радиационными дефектами ( $rt$ -дефектами) одного вида. Каждый  $rt$ -дефект вносит два уровня энергии в энергетическую щель (запрещенную зону) кристаллической матрицы и может находиться в одном из трех зарядовых состояний  $(-1, 0, +1)$ . Такой диод, в котором отсутствуют и электроны в  $c$ -зоне, и дырки в  $v$ -зоне, называется  $\zeta$ -диодом. Ток в  $\zeta$ -диоде осуществляется только посредством прыжков электронов между  $rt$ -дефектами. В дрейфово-диффузионном приближении численно решена система стационарных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающая прыжковую миграцию электронов по  $rt$ -дефектам. Рассчитаны статические вольт-фарадные характеристики  $\zeta$ -диода на основе кристаллического кремния для интервала рабочих температур от 78 до 373 К. Отмечена возможность использования  $\zeta$ -диодов в качестве радиационно-стойких варикапов, работающих при низких (криогенных) температурах.

**Ключевые слова:** трехзарядные радиационные дефекты, прыжковая миграция электронов, дрейфово-диффузионное приближение, полупроводниковый диод, дифференциальная электрическая емкость

**Для цитирования:** Поклонский, Н. А. Низкочастотная электроемкость полупроводникового диода с прыжковой электропроводностью по трехзарядным дефектам / Н. А. Поклонский, А. И. Ковалев, С. А. Вырко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 52–59.

**Nikolai A. Poklonski, Alexander I. Kovalev, Sergey A. Vyrko**

*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

## **LOW-FREQUENCY ELECTRICAL CAPACITANCE OF SEMICONDUCTOR DIODE WITH HOPPING CONDUCTIVITY VIA TRIPLE-CHARGED DEFECTS**

*(Communicated by Academician Nikolai M. Olekhovich)*

**Abstract.** For the first time the capacitance of a semiconductor  $p^+n^+$ -diode is theoretically calculated, in which both the  $p^+$ -region and the  $n^+$ -region are completely compensated with point irradiation-induced defects ( $rt$ -defects) of one kind. Each  $rt$ -defect introduces two energy levels into a band gap of crystalline host matrix and can be one of three charge states  $(-1, 0, +1)$ . Such a diode, in which both electrons in the conduction band and holes in the valence band are absent, is called a  $\zeta$ -diode. The  $\zeta$ -diode current is performed by electron hopping via  $rt$ -defects only. In the drift-diffusion approximation, a system of stationary nonlinear differential equations for hopping migration of electrons via  $rt$ -defects is numerically solved. The static capacitance-voltage characteristics of the  $\zeta$ -diode based on crystalline silicon are calculated for the operating temperature ranging from 78 to 373 K. It is shown that the  $\zeta$ -diode can be used as radiation-resistant varicaps operating at low (cryogenic) temperatures.

**Keywords:** triple-charged irradiation-induced defects, hopping migration of electrons, drift-diffusion approximation, semiconductor diode, differential capacitance

**For citation:** Poklonski N. A., Kovalev A. I., Vyrko S. A. Low-frequency electrical capacitance of semiconductor diode with hopping conductivity via triple-charged defects. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 52–59 (in Russian).

**Введение.** Прыжковая электрическая проводимость в ковалентных полупроводниковых материалах – явление направленной миграции электронов (или дырок) вдоль напряженности внешнего электрического поля посредством их термически активированного туннелирования между атомными дефектами структуры (строения) в различных зарядовых состояниях [1]. Считается, что время прыжка электрона много меньше времени его локализации на дефекте [2].

В кристаллических полупроводниках прыжковая электропроводность проявляется в виде прыжковой миграции электронов по атомам примесей. Например, в [3] показано, что прыжковая миграция дырок по атомам бора и электронов по атомам фосфора в алмазе осуществляется даже при комнатной температуре (см. также [4]). Однако атомы примесей при увеличении их концентрации в кристаллической матрице образуют скопления (ассоциаты) [5]. Вообще, в кристаллах реализовать прыжковую электропроводность при комнатной температуре можно по *rt*-дефектам – радиационным точечным дефектам одного вида в трех зарядовых состояниях (–1, 0, +1). Такие радиационные дефекты позволяют существенно модифицировать свойства полупроводников, не изменяя их химического состава [6; 7]. В частности, достаточно большая объемная концентрация *rt*-дефектов ( $\sim 10^{19}$  см<sup>–3</sup>) приводит к стабилизации уровня Ферми в нижней половине запрещенной зоны кристаллов алмаза, карбида кремния и кремния [8].

Актуальность исследования электрической емкости полупроводниковых материалов с прыжковой миграцией электронов по *rt*-дефектам обусловлена возможностью создания на их основе новых радиационно-стойких варикапов [9; 10], функционирующих при низких (криогенных) температурах [11]. В [12] показано, что на квазистатическую емкость кристаллических полупроводников (в режиме измерения на них эффекта поля) влияет концентрация и вид (тип) *rt*-дефектов, а также температура. Далее, в [13] была предложена схема  $\zeta$ -диода, который образован облучением быстрыми реакторными нейтронами исходного  $p^+n^+$ -диода с резким плоским  $p^+n^+$ -переходом. В результате последующего термического отжига в запрещенной энергетической зоне частично разупорядоченной кристаллической матрицы диода возможно формирование уединенных точечных двухуровневых трехзарядных *rt*-дефектов. В рамках дрейфово-диффузионного приближения прыжкового переноса электронов по *rt*-дефектам расчетным способом показана асимметрия статической вольт-амперной характеристики  $\zeta$ -диода даже при самых низких температурах (пока вообще существует прыжковая миграция электронов по *rt*-дефектам).

Цель работы – в рамках модели  $\zeta$ -диода рассчитать зависимость низкочастотной дифференциальной электрической емкости  $\zeta$ -диода от внешнего электрического напряжения и температуры в условиях прыжкового переноса электронов между *rt*-дефектами. Предполагается, что частота внешнего электрического поля много меньше, чем средняя частота прыжков электронов между *rt*-дефектами. В отличие от работ [14–16], электроемкость рассчитывается при возбуждении квазистационарного тока в  $\zeta$ -диоде.

**Модель  $\zeta$ -диода. Основные соотношения.** Напомним кратко основные свойства модели  $\zeta$ -диода с плоским  $p^+n^+$ -переходом из [13] (рис. 1). В кристаллическом полупроводнике длиной  $L$

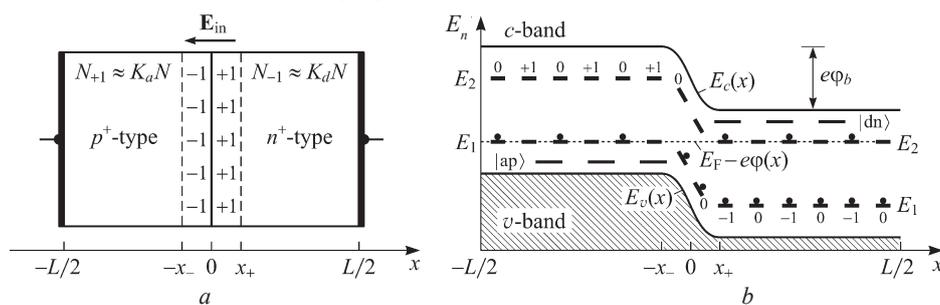


Рис. 1. *a* – Схема  $\zeta$ -диода; границы двойного электрического слоя толщиной  $x_- + x_+$  отмечены штриховыми линиями;  $E_{in}$  – напряженность внутреннего электрического поля в двойном электрическом слое; *b* – энергетическая зонная диаграмма  $\zeta$ -диода (зависимость одноэлектронной энергии  $E_n$  от координаты  $x$ ) в термодинамическом равновесии,  $E_1$  и  $E_2$  – уровни энергии *rt*-дефектов в зарядовых состояниях (+1, 0, –1), |*ap*> – уровни энергии акцепторов [все в зарядовом состоянии (–1)], |*dn*> – уровни энергии доноров [все в зарядовом состоянии (+1)],  $E_F - e\phi(x)$  – электрохимический потенциал для электронов,  $E_c(x)$ ,  $E_v(x)$  – энергии дна *c*-зоны и потолка *v*-зоны; начало отсчета  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_F - e\phi(x)$  – потолок *v*-зоны  $E_v(x)$ ;  $e\phi_b = E_2 - E_1$  – энергетический барьер;  $e$  – элементарный заряд

Fig. 1. (a) The scheme of the  $\zeta$ -diode; the boundaries of the electrical double layer of the width  $x_- + x_+$  are indicated by dashed lines;  $E_{in}$  is the strength of the internal electric field in the electrical double layer; (b) The energy band diagram of the  $\zeta$ -diode (dependence of the single-electron energy  $E$  on the coordinate  $x$ ) in thermodynamic equilibrium,  $E_1$  and  $E_2$  are the energy levels of *rt*-defects in the charge states (+1, 0, –1), |*ap*> are the energy levels of acceptors [all in the charge state (–1)], |*dn*> are the energy levels of donors [all in the charge state (+1)],  $E_F - e\phi(x)$  is the electrochemical potential for electrons, and  $E_c(x)$  and  $E_v(x)$  are the energies of the bottom of the *c*-band and the top of the *v*-band; the reference point of  $E_1$ ,  $E_2$  and  $E_F - e\phi(x)$  is the top of the *v*-band  $E_v(x)$ ;  $e\phi_b = E_2 - E_1$  is the energy barrier;  $e$  is the elementary charge

имеются «жесткие»  $rt$ -дефекты в трех зарядовых состояниях  $(-1, 0, +1)$  с концентрацией  $N = N_{-1}(x) + N_0(x) + N_{+1}(x)$ , где  $N_Z(x)$  – концентрация  $rt$ -дефектов в зарядовом состоянии  $Z = -1, 0, +1$  в точке с координатой  $x$ . Энергетические уровни  $rt$ -дефектов  $E_1 > 0$  и  $E_2 > 0$  формируют в запрещенной зоне  $\zeta$ -диода две энергетические зоны. Прыжковый механизм переноса электронов реализуется при частичном заполнении уровней энергии  $E_1$  и  $E_2$  электронами.

Начало координат выбрано в металлургической границе  $p^+n^+$ -перехода ( $x = 0$ ), на которой концентрация легирующих водородоподобных акцепторов равна концентрации легирующих водородоподобных доноров. В  $\zeta$ -диоде эти доноры и акцепторы с концентрациями  $N_d = K_d N$ ,  $N_a = K_a N$ , где  $0 < K_d < 1$  и  $0 < K_a < 1$ , полностью ионизованы и находятся в зарядовых состояниях  $(+1)$  и  $(-1)$  соответственно. Распределение легирующих атомов примесей вдоль  $\zeta$ -диода (вдоль координаты  $x$ ) задается технологией его изготовления:

$$N_d(x) = K_d N / [1 + \exp(x / l)], \quad N_a(x) = K_a N / [1 + \exp(-x / l)], \quad (1)$$

где  $x$  – координата; параметр  $l$  задает профиль легирования акцепторами и донорами  $\zeta$ -диода.

В условиях термодинамического равновесия (т. е. в отсутствие электрического тока) зарядовые состояния  $rt$ -дефектов перераспределяются вдоль  $\zeta$ -диода таким образом, чтобы компенсировать заряды положительно заряженных водородоподобных доноров  $\langle dn \rangle$  и отрицательно заряженных акцепторов  $\langle ar \rangle$ . В этом случае вдали от области обеднения для  $|x| \gg l$  выполняются условия электрической нейтральности:  $N_{+1} \approx K_a N$  – для области  $p^+$ -типа и  $N_{-1} \approx K_d N$  – для области  $n^+$ -типа.

Если положить  $K_d = K_a = 0,5$ , то электрохимический потенциал  $E_F - e\varphi(x)$ , где  $E_F < 0$  – уровень Ферми;  $\varphi(x)$  – электрический потенциал в  $p^+$ -области совпадает с уровнем энергии  $E_1$ , а в  $n^+$ -области – с уровнем энергии  $E_2$ . Поскольку в равновесии электрохимический потенциал  $E_F - e\varphi(x)$  в  $\zeta$ -диоде постоянен, то контактная разность электрических потенциалов  $\varphi_b = \varphi(L/2) - \varphi(-L/2)$  определится разностью между уровнями энергии  $E_2$  и  $E_1$ , т. е.  $\varphi_b = (E_2 - E_1)/e$ , где  $e$  – элементарный заряд.

Как показано в [13], приложенное к находящемуся в термостате  $\zeta$ -диоду внешнее электрическое поле вызывает прыжковый ток, который не зависит от координаты и является суммой двух токов плотностью  $J_h = J_{-1,0}(x) + J_{0,+1}(x)$ . Ток плотностью  $J_{-1,0}$  обусловлен прыжками электронов между  $rt$ -дефектами в зарядовых состояниях  $(-1)$  и  $(0)$ , а ток плотностью  $J_{0,+1}$  – прыжками электронов между  $rt$ -дефектами в зарядовых состояниях  $(0)$  и  $(+1)$ . Если напряженность внешнего электрического поля направлена противоположно внутреннему полю  $\zeta$ -диода  $E_{in}$  (рис. 1,  $a$ ), то диод смещен в прямом направлении. При обратном электрическом смещении  $\zeta$ -диода напряженность внешнего электрического поля сонаправлена с напряженностью внутреннего электрического поля двойного электрического слоя.

Согласно [1], уравнения для квазистационарных плотностей прыжковых токов  $J_{-1,0}$  и  $J_{0,+1}$ , определяемых переходами электронов между  $rt$ -дефектами, имеют вид

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

где индексы  $-1, 0, +1$  обозначают зарядовые состояния  $rt$ -дефектов;  $N_{-1,0}(x) = N_{-1}(x)N_0(x) / N$  и  $N_{0,+1}(x) = N_0(x)N_{+1}(x) / N$  – эффективные концентрации одиночных электронов, прыгающих между  $rt$ -дефектами в зарядовых состояниях  $(-1)$ ,  $(0)$  и в зарядовых состояниях  $(0)$ ,  $(+1)$  соответственно;  $E(x) = -d\varphi(x) / dx$  – напряженность электрического поля внутри  $\zeta$ -диода;  $M_{-1,0}$  и  $M_{0,+1}$  – дрейфовые подвижности электронов, прыгающих между  $rt$ -дефектами в зарядовых состояниях  $(-1)$ ,  $(0)$  и  $(0)$ ,  $(+1)$ ;  $D_{-1,0}$  и  $D_{0,+1}$  – коэффициенты диффузии электронов, прыгающих между дефектами в зарядовых состояниях  $(-1)$ ,  $(0)$  и  $(0)$ ,  $(+1)$ ;  $\sigma_{-1,0} = eN_{-1,0}M_{-1,0}$  и  $\sigma_{0,+1} = eN_{0,+1}M_{0,+1}$  – прыжковые электропроводности.

Напряженность электрического поля внутри  $\zeta$ -диода  $E(x)$  удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon} [N_{+1}(x) - N_{-1}(x) + N_d(x) - N_a(x)] \equiv \frac{\rho(x)}{\varepsilon}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$  – статическая диэлектрическая проницаемость кристаллической матрицы;  $\varepsilon_r$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\rho(x)$  – плотность объемного заряда.

Здесь отметим, что полная концентрация  $rt$ -дефектов в  $\zeta$ -диоде не зависит от координаты, т. е.  $N = N_{-1}(x) + N_0(x) + N_{+1}(x)$ , поэтому справедливо уравнение  $dN_{-1}/dx + dN_0/dx + dN_{+1}/dx = 0$ .

Генерационно-рекомбинационные процессы в  $\zeta$ -диоде при прыжковом механизме переноса электронов по  $rt$ -дефектам, обусловленные переходами  $(0) \rightarrow (0)$  в процессе генерации с образованием двух ионов с зарядами и  $(-1) \rightarrow (+1)$  в процессе рекомбинации с образованием двух электрически нейтральных  $rt$ -дефектов, описываются уравнениями непрерывности [1]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{e} \frac{dJ_{-1,0}(x)}{dx} &= \alpha N_{-1}(x) N_{+1}(x) - \beta N_0^2(x), \\ \frac{1}{e} \frac{dJ_{0,+1}(x)}{dx} &= -\alpha N_{-1}(x) N_{+1}(x) + \beta N_0^2(x), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $J_{-1,0}(x)$  и  $J_{0,+1}(x)$  – плотности прыжковых токов, определяемые по формулам (2);  $\alpha$  – коэффициент «прыжкового захвата» одного электрона с дефекта в зарядовом состоянии  $(-1)$  на дефект в зарядовом состоянии  $(+1)$ , который заканчивается нейтрализацией двух дефектов  $[(-1) + (+1) \rightarrow 2(0)]$ ;  $\beta$  – коэффициент тепловой ионизации двух электрически нейтральных  $rt$ -дефектов  $[2(0) \rightarrow (-1) + (+1)]$ ;  $dJ_{-1,0}/dx + dJ_{0,+1}/dx = dJ_h/dx = 0$ .

Связь между коэффициентами прыжковой диффузии  $D_{-1,0}$ ,  $D_{0,+1}$  и дрейфовыми прыжковыми подвижностями  $M_{-1,0}$ ,  $M_{0,+1}$  электронов по  $rt$ -дефектам устанавливается соотношением Нернста–Эйнштейна–Смолуховского (см., напр., [4]):

$$\frac{D_{-1,0}}{M_{-1,0}} = \xi_{-1,0} \frac{k_B T}{e}, \quad \frac{D_{0,+1}}{M_{0,+1}} = \xi_{0,+1} \frac{k_B T}{e}, \quad (5)$$

где  $\xi_{-1,0} \geq 1$ ,  $\xi_{0,+1} \geq 1$  – безразмерные параметры, которые определяются отношением флуктуационного разброса уровней энергии  $rt$ -дефектов (со средним значением  $E_1$  и  $E_2$ ) к тепловой энергии  $k_B T$ ; далее полагаем  $\xi_{-1,0} = \xi_{0,+1} = 1$ .

Коэффициенты диффузии  $D_{-1,0}$  и  $D_{0,+1}$  прыгающих между  $rt$ -дефектами электронов в ковалентной кристаллической матрице (см. (2) и (5)) можно оценить как [13]

$$D_{-1,0} = \Gamma_{-1,0} R_h^2 / 6, \quad D_{0,+1} = \Gamma_{0,+1} R_h^2 / 6,$$

где  $\Gamma_{-1,0} = v_{it} \exp[-(R_h/a_{-1} + \varepsilon_{h2}/k_B T)]$  и  $\Gamma_{0,+1} = v_{it} \exp[-(R_h/a_0 + \varepsilon_{h1}/k_B T)]$  – частота прыжков электронов между  $rt$ -дефектами в зарядовых состояниях  $(-1)$ ,  $(0)$  и  $(0)$ ,  $(+1)$ ;  $v_{it} \approx 10$  ТГц – характерная частота фононов кристаллической матрицы;  $R_h \approx N^{-1/3}$  – средняя длина прыжка электрона между  $rt$ -дефектами;  $a_{-1}$  и  $a_0$  – радиусы локализации электрона на  $rt$ -дефекте в зарядовых состояниях  $(-1)$  и  $(0)$  соответственно;  $\varepsilon_{h1}$  и  $\varepsilon_{h2}$  – энергии термической активации прыжковой миграции электронов между дефектами с уровнями энергии  $E_1$  и  $E_2$  соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Согласно [13], коэффициент  $\alpha$  в уравнениях (4) имеет вид  $\alpha = v_{it} / N$ , где  $v_{it} \approx 10$  ТГц. Связь между коэффициентами тепловой ионизации  $\beta$  и «прыжкового захвата»  $\alpha$  для  $rt$ -дефектов можно записать в виде  $\beta / \alpha = \exp[(E_1 - E_2) / k_B T] / (\gamma_1 \gamma_2)$ , где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – факторы вырождения уровней энергии  $E_1$  и  $E_2$  (далее принято  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ ).

Учитывая соотношения (1) и (5), уравнения (2)–(4) можно представить [13] в виде системы стационарных нелинейных дифференциальных уравнений относительно пяти неизвестных  $[N_{-1}(x), N_{+1}(x), \varphi(x), J_{-1,0}(x)$  и  $J_{0,+1}(x)]$  с граничными условиями (рис. 1):

$$\begin{aligned}
 N_{-1}(L/2) &= \frac{K_d N}{1 + \exp(-L/2l)} - \frac{K_a N}{1 + \exp(L/2l)}, \\
 N_{+1}(-L/2) &= \frac{K_a N}{1 + \exp(-L/2l)} - \frac{K_d N}{1 + \exp(L/2l)}, \\
 \varphi(-L/2) &= 0; \varphi(L/2) = \varphi_b - U, \\
 J_{-1,0}(-L/2) &= 0; J_{0,+1}(L/2) = 0,
 \end{aligned} \tag{6}$$

где  $U$  – электрическое напряжение, приложенное к электродам  $\zeta$ -диода от внешнего источника ( $U > 0$  соответствует прямому смещению диода,  $U < 0$  – обратному).

В медленно меняющемся электрическом поле удельная дифференциальная емкость  $\zeta$ -диода  $C_d$  с площадью  $p^+n^+$ -перехода  $S$  определяется

$$\frac{C_d}{S} = \frac{1}{S} \left| \frac{dQ}{dU} \right|, \tag{7}$$

где  $Q/S$  – электрический заряд, приходящийся на единицу площади, который определяется интегрированием плотности объемного заряда  $\rho(x)$  по координате  $x$  от 0 до  $L/2$  (рис. 1, а):

$$\frac{Q}{S} = \int_0^{L/2} \rho(x) dx. \tag{8}$$

Зная решение стационарной системы нелинейных дифференциальных уравнений (2)–(4) с граничными условиями (6), можно найти распределение электростатического потенциала  $\varphi(x)$ . Тогда, согласно (3), распределение плотности объемного заряда определяется так:

$$\rho(x) = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{d^2 \varphi}{dx^2}. \tag{9}$$

Таким образом, изменяя напряжение  $U$  на  $\zeta$ -диоде и решая систему уравнений (2)–(4) с новыми граничными условиями (6) можно, используя (8) и (9), построить зависимость индуцированного в  $p^+n^+$ -переходе заряда  $Q$  от напряжения смещения  $\zeta$ -диода  $U$ . Численно дифференцируя полученную зависимость  $Q(U)$ , можно по (7) определить удельную дифференциальную емкость  $\zeta$ -диода  $C_d/S$ .

**Численные расчеты.** Численное решение системы (2)–(4) с граничными условиями (6) проводилось для следующих значений параметров:  $\varepsilon = 11,5\varepsilon_0$  (кристаллический кремний); длина  $L = 3$  мкм диода с параметром профиля его легирования  $l = 100$  нм водородоподобными акцепторами и донорами; полная концентрация  $rt$ -дефектов  $N = 10^{19}$  см $^{-3}$ ;  $K_d = K_a = 0,5$  (симметричный  $\zeta$ -диод). Средние значения энергетических уровней  $rt$ -дефектов в Si принимались равными [14]:  $E_1 = 250$  мэВ,  $E_2 = 550$  мэВ. Для таких параметров  $rt$ -дефектов равновесная (при  $J_h = 0$ ) контактная разность потенциалов в  $\zeta$ -диоде есть  $\varphi_b = (E_2 - E_1)/e = 300$  мВ; начало координат выбрано в середине  $\zeta$ -диода, т. е.  $x = 0$  (металлургическая граница  $p^+n^+$ -перехода). Энергия термической активации прыжкового переноса электронов между  $rt$ -дефектами  $\varepsilon_{n1} = \varepsilon_{n2} = 15$  мэВ; отношение длины прыжка электрона к радиусу его локализации  $R_h/a_{-1} = R_h/a_0 = 3$ .

На рис. 2, а представлены рассчитанные по предложенной модели распределения напряженности электрического поля  $E = -d\varphi/dx$  внутри  $\zeta$ -диода для напряжений смещения  $U = -300, 0, +300$  мВ при температуре  $T = 78$  К. Видно, что при прямом смещении  $\zeta$ -диода ( $U > 0$ ) величина напряженности электрического поля  $E$  в диоде уменьшается, а при обратном ( $U < 0$ ) – увеличивается. [Напряженность электрического поля пробоя собственного (нелегированного) кремния составляет  $\approx 300$  кВ/см.] На рис. 2, б представлены распределения плотности объемного заряда  $\rho$  внутри  $\zeta$ -диода при напряжениях смещения  $U = -300, 0, +300$  мВ для  $T = 78$  К. Видно, что при прямом смещении  $\zeta$ -диода ( $U > 0$ ) происходит уменьшение плотности объемного заряда и ширины области обеднения ( $x_- + x_+$ ), а при обратном ( $U < 0$ ) – увеличение. При прямом смещении внутреннее электрическое поле, обусловленное ионизованными водородоподобными примесями и  $rt$ -дефектами, частью компенсируется внешним электрическим полем. При обратном смещении внешнее поле усиливает внутреннее поле, что приводит к увеличению объемного заряда и соответственно к увеличению ширины двойного электрического слоя. Зависимость удельного заряда  $|Q/S|$  от напряжения смещения  $\zeta$ -диода представлена на рис. 3, а.

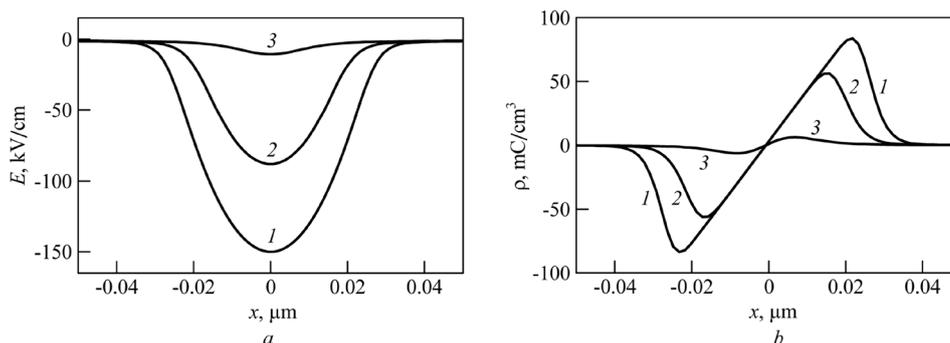


Рис. 2. Зависимости от координаты  $x$  (вдоль  $\zeta$ -диода) величины напряженности электрического поля  $E = -d\phi / dx$  (a) и плотности объемного заряда  $\rho$  (b) в окрестности металлургической границы  $p^+n^+$ -перехода при температуре  $T = 78$  К и напряжении электрического смещения  $\zeta$ -диода  $U$ , мВ: 1 –  $-300$ ; 2 – 0; 3 –  $+300$

Fig. 2. Dependences on coordinate  $x$  (along  $\zeta$ -diode) of electric field strength value  $E = -d\phi / dx$  (a) and volume charge density  $\rho$  (b) in the vicinity of the metallurgic boundary of  $p^+n^+$ -junction at temperature  $T = 78$  K and bias voltage across  $\zeta$ -diode  $U$ , mV: 1 –  $-300$ ; 2 – 0; 3 –  $+300$

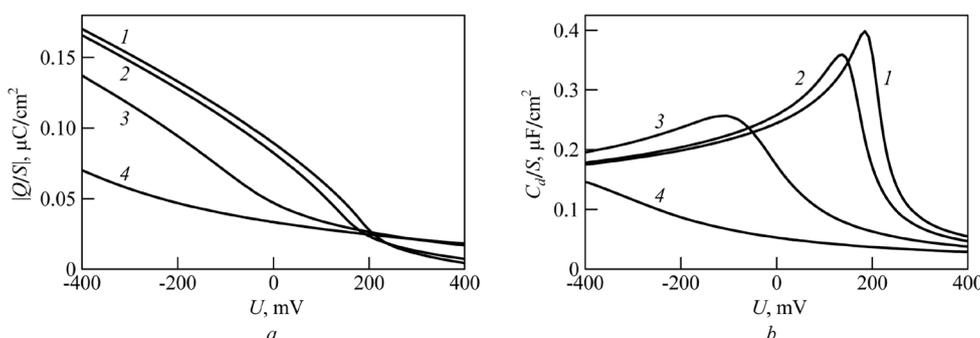


Рис. 3. Зависимости величины удельного заряда  $|Q / S|$  (a) и удельной дифференциальной емкости  $C_d / S$  (b) от напряжения электрического смещения  $\zeta$ -диода  $U$  при температурах  $T$ , К: 1 – 78, 2 – 120, 3 – 300, 4 – 373

Fig. 3. Dependences of specific charge value  $|Q / S|$  (a) and specific differential capacitance  $C_d / S$  (b) on bias voltage across  $\zeta$ -diode  $U$  at temperatures  $T$ , К: 1 – 78, 2 – 120, 3 – 300, 4 – 373

На рис. 3, *b* представлен расчет зависимости дифференциальной емкости  $\zeta$ -диода от напряжения смещения при температурах  $T = 78, 120, 300$  и  $373$  К. Видно, что дифференциальная емкость  $C_d$  имеет нелинейную зависимость от внешнего напряжения смещения  $U$ . При повышении температуры пик на зависимости  $C_d(U)$  уменьшается, уширяется и смещается в сторону обратных напряжений на  $\zeta$ -диоде. Это происходит вследствие уменьшения диффузионной емкости  $\zeta$ -диода (при  $U > 0$ ) на фоне его барьерной емкости (при  $U < 0$ ). Здесь отметим, что барьерная емкость полупроводникового диода с  $p^+n^+$ -переходом в отсутствие *rt*-дефектов уменьшается при понижении температуры вследствие захвата электронов из *s*-зоны на доноры и дырок – на акцепторы.

**Заключение.** В рамках дрейфово-диффузионного приближения прыжкового переноса электронов по *rt*-дефектам в  $\zeta$ -диоде рассчитаны зависимости его низкочастотной дифференциальной емкости  $C_d$  от напряжения электрического смещения  $U$  и температуры. Принято, что в диоде наряду с водородоподобными акцепторами и донорами содержатся полностью компенсирующие их двухуровневые трехзарядные радиационные дефекты. Показано, что емкость  $\zeta$ -диода  $C_d$  несимметрична относительно прикладываемого напряжения смещения и нелинейно зависит от  $U$ . При понижении температуры пик дифференциальной емкости увеличивается и смещается в область прямого напряжения смещения  $\zeta$ -диода (рис. 2, *b*). Полученные результаты показывают возможность использования  $\zeta$ -диода в качестве радиационно-стойкого низкотемпературного варикапа с прыжковым механизмом электрической проводимости по *rt*-дефектам.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках программы Республики Беларусь «Маттех».

**Acknowledgements.** The work is supported by the Belarusian National Research Program “Mattekh”.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Поклонский, Н. А. Ионизационное равновесие и прыжковая электропроводность в легированных полупроводниках / Н. А. Поклонский. – Минск: Изд. центр БГУ, 2004. – 195 с.
2. Pollak, M. Hopping – past, present and future(?) / M. Pollak // *Phys. Status Solidi B*. – 2002. – Vol. 230, N 1. – P. 295–304. doi.org/10.1002/1521-3951(200203)230:1<295::AID-PSSB295>3.0.CO;2-C
3. Carrier transport of diamond  $p^+i-n^+$  junction diode fabricated using low-resistance hopping  $p^+$  and  $n^+$  layers / K. Oyama [et al.] // *Phys. Status Solidi A*. – 2011. – Vol. 208, N 4. – P. 937–942. doi.org/10.1002/pssa.201026490
4. Ionization equilibrium at the transition from valence-band to acceptor-band migration of holes in boron-doped diamond / N. A. Poklonski [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 119, N 24. – P. 245701. doi.org/10.1063/1.4954281
5. Булярский, С. В. Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках / С. В. Булярский, В. В. Светухин, П. Е. Львов // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34, № 4. – С. 385–388.
6. Zangenberg, N. On-line DLTS investigations of the mono- and di-vacancy in  $p$ -type silicon after low temperature electron irradiation / N. Zangenberg, J.-J. Goubet, A. N. Larsen // *Nucl. Instrum. Meth. B*. – 2002. – Vol. 186, N 1–4. – P. 71–77. doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00876-X
7. Radiation effects in semiconductors / ed. by K. Iniewski. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 420 p.
8. Брудный, В. Н. Зарядовая нейтральность в полупроводниках: дефекты, границы раздела, поверхность / В. Н. Брудный // *Изв. вузов. Физика*. – 2013. – Т. 56, № 7. – С. 27–29.
9. Liou, J. J. Capacitance of semiconductor  $p$ - $n$  junction space-charge layers: an overview / J. J. Liou, F. A. Lindholm // *Proc. IEEE*. – 1988. – Vol. 76, N 11. – P. 1406–1422. doi.org/10.1109/5.90112
10. Sarjeant, W. J. Capacitive components for power electronics / W. J. Sarjeant, I. W. Clelland, R. A. Price // *Proc. IEEE*. – 2001. – Vol. 89, N 6. – P. 846–855. doi.org/10.1109/5.931475
11. Johnston, A. H. Radiation damage of electronic and optoelectronic devices in space / A. H. Johnston // *Proc. of 4th Int. Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application*, Tsukuba, Japan, October 11–13, 2000. – P. 1–9 [Electronic resource]. – Mode of access: hdl.handle.net/2014/16123.
12. Поклонский, Н. А. Эффект поля и электрическая емкость кристаллов кремния при прыжковой проводимости по точечным радиационным дефектам, «локализирующим» уровень Ферми / Н. А. Поклонский, С. А. Вырко, А. Г. Забродский // *Физика и техника полупроводников*. – 2007. – Т. 41, № 11. – С. 1317–1323.
13. Полупроводниковый диод с прыжковой миграцией электронов по точечным дефектам кристаллической матрицы / Н. А. Поклонский [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2017. – Т. 61, № 3. – С. 30–37.
14. Поклонский, Н. А. Распределение электростатического потенциала и зарядовых состояний неподвижных дефектов при прыжковой миграции электронов между ними в полупроводниковой пленке / Н. А. Поклонский, С. А. Вырко, А. И. Ковалев // *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. IX Междунар. конф., Санкт-Петербург, 7–10 июля 2014 г. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – С. 93–94.*
15. Интегральная электрическая емкость полупроводникового диода с трехзарядными радиационными точечными дефектами / Н. А. Поклонский [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2016): сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 нояб. 2016 г.: в 3 т. / редкол.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]*. – Минск: Ковчег, 2016. – Т. 2. – С. 135–138.
16. Дифференциальная емкость полупроводникового диода с прыжковой проводимостью по радиационным дефектам / Н. А. Поклонский [и др.] // *Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., Минск, 12–13 окт. 2016 г. / редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2016. – С. 178–181.

### References

1. Poklonski N. A. *Ionization equilibrium and hopping conductivity in doped semiconductors*. Belarusian State University Publ., 2004. 195 p. (in Russian).
2. Pollak M. Hopping – past, present and future(?). *Physica Status Solidi (B)*, 2002, vol. 230, no. 1, pp. 295–304. doi.org/10.1002/1521-3951(200203)230:1<295::AID-PSSB295>3.0.CO;2-C
3. Oyama K., Ri S.-G., Kato H., Takeuchi D., Makino T., Ogura M., Tokuda N., Okushi H., Yamasaki S. Carrier transport of diamond  $p^+i-n^+$  junction diode fabricated using low-resistance hopping  $p^+$  and  $n^+$  layers. *Physica Status Solidi A*, 2011, vol. 208, no. 4, pp. 937–942. doi.org/10.1002/pssa.201026490
4. Poklonski N. A., Vyrko S. A., Poklonskaya O. N., Kovalev A. I., Zabrodskii A. G. Ionization equilibrium at the transition from valence-band to acceptor-band migration of holes in boron-doped diamond. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 119, no. 24, pp. 245701. doi.org/10.1063/1.4954281
5. Bulyarskii S. V., Svetukhin V. V., L'vov P. E. Thermodynamics of complex formation and defect clustering in semiconductors. *Semiconductors*, 2000, vol. 34, no. 4, pp. 371–375. doi.org/10.1134/1.1187990
6. Zangenberg N., Goubet J.-J., Larsen A. N. On-line DLTS investigations of the mono- and di-vacancy in  $p$ -type silicon after low temperature electron irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, vol. 186, no. 1–4, pp. 71–77. doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00876-X
7. Iniewski K., (ed). *Radiation effects in semiconductors*. CRC Press, 2011. 420 p.
8. Brudnyi V. N. Charge neutrality in semiconductors: defects, interfaces, surface. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 7, pp. 754–756. doi.org/10.1007/s11182-013-0095-4
9. Liou J. J., Lindholm F. A. Capacitance of semiconductor  $p$ - $n$  junction space-charge layers: an overview. *Proceedings of the IEEE*, 1988, vol. 76, no. 11, pp. 1406–1422. doi.org/10.1109/5.90112

10. Sarjeant W. J., Clelland I. W., Price R. A. Capacitive components for power electronics. *Proceedings of the IEEE*, 2001, vol. 89, no. 6, pp. 846–855. doi.org/10.1109/5.931475
11. Johnston A. H. Radiation damage of electronic and optoelectronic devices in space. *Proceedings of 4th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application*, Tsukuba, Japan, October 11–13, 2000, pp. 1–9. Available at: hdl.handle.net/2014/16123.
12. Poklonski N. A., Vyrko S. A., Zabrodskii A. G. Field effect and capacitance of silicon crystals with hopping conductivity over point radiation defects pinning the Fermi level. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 11, pp. 1300–1306. doi.org/10.1134/S1063782607110048
13. Poklonski N. A., Kovalev A. I., Vyrko S. A., Vlassov A. T. Semiconductor diode with hopping migration of electrons via point defects of crystalline matrix. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 3, pp. 30–37 (in Russian).
14. Poklonski N. A., Vyrko S. A., Kovalev A. I. Distribution of electrostatic potential and charge states of immobile defects at hopping migration of electrons between them in semiconductor film. *Amorfnye i mikrokristallicheskie poluprovodniki: sbornik trudov IX Mezhdunarodnoi konferencii* [Proceedings IX International Conference Amorphous and Microcrystalline Semiconductors]. Saint-Petersburg, 2014, pp. 93–94 (in Russian).
15. Poklonski N. A., Kovalev A. I., Vyrko S. A., Vlassov A. T. Integral capacitance of semiconductor diode with triple-charged irradiation-induced point defects. *Aktual'nye problemy fiziki tverdogo tela (FTT-2016): sbornik dokladov Mezhdunarodnoi nauchnoi konferencii* [Proceedings International Conference Actual Problems of Solid State Physics (SSP-2016)]. Minsk, 2016, vol. 2, pp. 135–138 (in Russian).
16. Poklonski N. A., Kovalev A. I., Vyrko S. A., Vlassov A. T. Differential capacitance of semiconductor diode with hopping conduction via irradiation-induced defects. *Materialy i struktury sovremennoj elektroniki: sbornik nauchnykh trudov VII Mezhdunarodnoi nauchnoi konferencii* [Proceedings VII International Conference Materials and Structures of Modern Electronics]. Minsk, 2016, pp. 178–181 (in Russian).

#### Информация об авторах

*Поклонский Николай Александрович* – д-р физ.-мат. наук, профессор. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: poklonski@bsu.by.

*Ковалев Александр Игоревич* – аспирант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kovalev.aleksand@gmail.com.

*Вырко Сергей Александрович* – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vyrko@bsu.by.

#### Information about the authors

*Poklonski Nikolai Alexandrovich* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: poklonski@bsu.by.

*Kovalev Alexander Igorevich* – Postgraduate student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kovalev.aleksand@gmail.com.

*Vyrko Sergey Alexandrovich* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vyrko@bsu.by.

**ХИМИЯ**  
**CHEMISTRY**

УДК 577.152.31

Поступило в редакцию 01.03.2017

Received 01.03.2017

**Н. М. Литвинко, Л. А. Скоростецкая, Д. О. Герловский**

*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

**ФОСФОЛИПАЗА A<sub>2</sub> IB – НОВЫЙ ИНДИКАТОР ОЦЕНКИ  
ПРО-АНТИОКСИДАНТНОГО СТАТУСА ОРГАНИЗМА**

*(Представлено членом-корреспондентом И. А. Михайлопуло)*

**Аннотация.** Изучена эффективность свободнорадикального окисления в фосфолипидных мембранах под воздействием УФ-облучения ( $\lambda = 180\text{--}400$  нм) с помощью фосфолипазы A<sub>2</sub> (ФЛА<sub>2</sub> IB) как маркера перекисного окисления липидов. Смешанные мицеллы фосфатидилхолина и дезоксихолата натрия были использованы в качестве модели фосфолипидных мембран. Активность ФЛА<sub>2</sub> определяли по спектральным изменениям гемоглобина при взаимодействии с жирными кислотами как продуктами фосфолиполиза. Уровень перекисного окисления липидов в то же время оценивали по накоплению малонового диальдегида как хорошо известного продукта облучения фосфолипидов. Получена прямо пропорциональная зависимость активности ФЛА<sub>2</sub> от времени УФ-облучения фосфолипидов. Это показывает, что уровень активности ФЛА<sub>2</sub> хорошо коррелирует с уровнем перекисного окисления липидов и может охарактеризовать антиоксидантный потенциал крови при использовании известного антиоксиданта Тролокса в качестве стандарта.

**Ключевые слова:** фосфолиполиз, фосфолипаза A<sub>2</sub>, жирные кислоты, гемоглобин, общая антиоксидантная активность, антиоксидантный потенциал

**Для цитирования:** Литвинко, Н. М. Фосфолипаза A<sub>2</sub> IB – новый индикатор оценки про-антиоксидантного статуса организма / Н. М. Литвинко, Л. А. Скоростецкая, Д. О. Герловский // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 60–68.

**Natalia M. Litvinko, Lydia A. Skorostetskaya, Denis O. Gerlovsky**

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

**PHOSPHOLIPASE A<sub>2</sub> IB – A NEW INDICATOR FOR ESTIMATION OF THE PRO-ANTIOXIDANT STATUS  
OF THE ORGANISM**

*(Communicated by Corresponding Member Igor A. Mikhailopulo)*

**Abstract.** The efficiency of free radical oxidation of phospholipid membranes under exposure to UV radiation ( $\lambda = 180\text{--}400$  nm) by the phospholipase A<sub>2</sub> PLA<sub>2</sub> IB as a marker of lipid peroxidation was studied. Mixed micelles of phosphatidylcholine and sodium deoxycholate were employed as the model of phospholipid membranes. The PLA<sub>2</sub> activity was determined by spectral changes in hemoglobin upon the interaction with fatty acids, resulting from a phospholipolysis product. At the same time, the level of lipid peroxidation was estimated by accumulation of malondialdehyde as a well-known product of irradiation of phospholipids. The directly proportional dependence of the PLA<sub>2</sub> activity on the UV irradiation time of phospholipids is obtained. It is shown that the level of the PLA<sub>2</sub> activity correlates well with the lipid peroxidation level, pointing to the antioxidant capacity of blood in comparison with the well-known antioxidant Trolox as standard.

**Keywords:** phospholipolysis, phospholipase A<sub>2</sub>, fatty acid, hemoglobin, total antioxidant activity, antioxidant capacity

**For citation:** Litvinko N. M., Skorostetskaya L. A., Gerlovsky D. O. Phospholipase A<sub>2</sub> IB – a new indicator for estimations of the pro-antioxidant status of the organism. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 60–68 (in Russian).

**Введение.** В процессе биологического окисления в живых организмах постоянно образуются различные активные формы кислорода (АФК) [1]. Радикальные АФК способны эффективно окислять (и тем самым инактивировать) различные белки и липиды (ПОЛ), разрушать некоторые

полисахариды и стимулировать мутагенез (за счет накопления окислительных повреждений в ДНК) [2], что в совокупности служит проявлением окислительного стресса.

Нарушение баланса между реакциями свободно-радикального окисления (СРО), среди которых основная доля приходится на ПОЛ, и действием антиоксидантных систем организма способствует развитию таких патологий, как атеросклероз, инфаркт миокарда, рак, нейродегенеративные процессы и др. В качестве примеров патологических состояний, развитие которых тесно связано со СРО, можно привести ревматические заболевания [3], атеросклероз [4], осложнения сахарного диабета (кардиомиопатия [5], нефропатия [6], ретинопатия [7]), амиотрофический боковой склероз [8], катаракту [9].

Защитная система клеточных структур от повреждающего действия АФК, продуцирующихся внутри клетки (эндогенные АФК) и воздействующих извне (экзогенные АФК), известна как ее общая антиоксидантная способность (ОАС) – интегральный показатель антиоксидантного статуса организма, который может оцениваться с помощью общей антиоксидантной активности (ОАА) отдельных его компонентов (антиоксидантов).

Компоненты антиоксидантной системы (антиоксиданты) условно делятся на несколько групп соединений, которые:

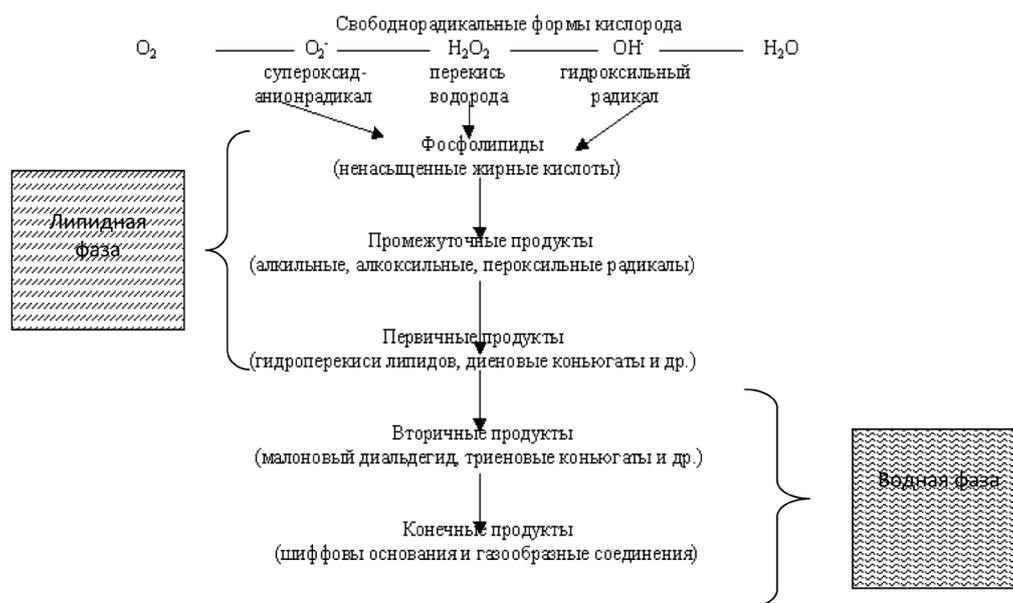
предотвращают образование новых свободных радикалов кислорода (*супероксиддисмутаза, глутатионпероксидаза, церулоплазмин, трансферрин, ферритин*);

удаляют свободные радикалы прежде, чем они могут инициировать цепные реакции, повреждающие клетки (*α-токоферол, аскорбиновая кислота, бета-каротин, мочевая кислота, билирубин, альбумин*);

удаляют окисленные липиды или восстанавливают клеточные структуры, поврежденные свободными радикалами кислорода (*фосфолипаза, ферменты восстановления ДНК, метионин-сульфоксидредуктаза*).

До сих пор для оценки антиоксидантной активности биологического материала использовались компоненты, входящие в первые две группы. Фосфолипаза A<sub>2</sub> (К.Ф. 3.1.1.4, ФЛА<sub>2</sub>) для этих целей не исследовалась.

Система антиоксидантной защиты функционирует по разным механизмам. В случае экзогенных АФК, неспособных проникать глубоко сквозь мембраны, их действие всегда реализуется опосредованно через стимуляцию СРО в липидной фазе клеточных мембран и характеризуется степенью окисления непредельных жирных кислот в составе фосфолипидов:



В связи с этим защита организма от повреждения экзогенными АФК направлена в первую очередь на утилизацию жирнокислотных и липидных гидропероксидов, как продуктов ПОЛ, стимулирующих процессы СРО по принципу цепной реакции. Все соединения, снижающие концентрацию перечисленных веществ в липидной фазе, выполняют функцию антиоксидантов.

К ним относятся ферменты фосфолипаза  $A_2$  и глутатионпероксидаза, которые разрушают гидроперекиси липидов, предотвращая разветвление цепей окисления липидов в мембранах. При этом действие ФЛА<sub>2</sub> заключается в отщеплении от фосфолипидов окисленной жирной кислоты, содержащей гидроперекисную группу (LOOH), а действие глутатионпероксидазы сводится к восстановлению этой группы до спиртовой с одновременным окислением глутатиона (GSH) до дисульфида (GSSG).

Цель работы – исследование активности ФЛА<sub>2</sub> (тип *IB*) в качестве индикатора для оценки про-антиоксидантного статуса организма и его способности к противодействию факторам инициации окислительного стресса при воздействии УФ-облучения на липидную фазу в модельных условиях.

Выбор ФЛА<sub>2</sub> обусловлен тем, что для этого фермента фосфолипиды с перекисно-окисленными жирнокислотными остатками являются более предпочтительным субстратом, чем нормальные фосфолипиды [10]. Поэтому изменение активности этого фермента по отношению к субстрату с перекисно-окисленными жирнокислотными остатками будет свидетельствовать об интенсивности процессов ПОЛ, а также позволит оценить антиоксидантное действие вносимого в систему испытуемого образца биологического материала (например, сыворотки крови).

**Материалы и методы исследования.** В работе использовали панкреатическую ФЛА<sub>2</sub> (Sigma, P6534) и в качестве субстрата – фосфатидилхолин (ФХ) в мицеллярной фазе, сформированной детергентом дезоксихолатом натрия (ДОХ). Трис, ЭДТА (Serva, Германия), остальные реактивы были отечественного производства. Все органические растворители перед использованием очищались перегонкой.

Хроматографически гомогенный фосфатидилхолин (ФХ) выделяли из желтков куриных яиц [11] и хранили в хлороформе при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  в запаянных ампулах в атмосфере азота.

Для получения мицелл из аликвоты ФХ упаривали хлороформ при помощи водоструйного насоса при комнатной температуре, после образования пленки дополнительно подсушивали еще 15–30 мин. Далее ФХ солибилизировали детергентом – 72 мМ дезоксихолатом натрия (ДОХ) в соотношении ФХ/ДОХ = 1/3 до полной прозрачности, разводили 0,05 М трис-НСl-буферным раствором, рН 8,0 до получения конечной концентрации субстрата 0,6 мМ. Параллельно готовили такой же концентрации дезоксихолат натрия для сравнения.

*Облучение субстрата* осуществляли с помощью облучателя медицинского назначения ОКУФ 5М, имеющего в качестве источника УФ прямую ртутно-кварцевую лампу ПРК-4 мощностью 250 Вт, диапазон излучения 180–400 нм. Под источник УФ на расстоянии 4 см от края облучателя помещали во флаконах мицеллы ФХ–ДОХ, мицеллы ДОХ, а также мицеллы, содержащие в качестве эталона сравнения Тролокс разных концентраций.

*Определение активности* ФЛА<sub>2</sub> проводили гемопротеидным методом [12] на спектрофотометре Specord uv-vis (Германия), используя дифференциальную спектроскопию метгемоглобина (Нв) при его переходе в гемихром под действием жирной кислоты, отщепленной ФЛА<sub>2</sub>. Дифференциальные спектры Нв характеризовали в единицах оптической плотности как разность поглощения ( $\Delta D$ ) в диапазоне длин волн 405–423 в опытной кювете по сравнению с контрольной.

Реакционная смесь, содержащая 0,05М трис-НСl-буферный раствор, рН 8,0; 1 мМ CaCl<sub>2</sub>, от 0,3 до 0,8 мкг ФЛА<sub>2</sub>, 5 мкМ гемоглобин (Нв), разливалась в две односантиметровые кюветы и прописывалась нулевая линия. По истечении выбранного периода времени по 100 мкл облученных УФ мицелл ФХ–ДОХ и ДОХ добавлялось одновременно в опытную и контрольную кюветы соответственно и сразу же регистрировались дифференциальные спектры в термостатируемых при 20 °С ячейках в режиме пропускания T75–125 %. Начальная скорость реакции рассчитывалась по тангенсу угла кинетической кривой. Активность ФЛА<sub>2</sub> выражали как тангенс угла наклона кинетической кривой зависимости  $\Delta D$  (прямо пропорциональной приросту продукта реакции) от времени  $\Delta t$ . Контролем служила величина тангенса угла кинетической кривой фосфолипазной реакции с использованием мицелл субстрата и ДОХ в отсутствии облучения.

Количественную характеристику ОАА крови человека с помощью ФЛА<sub>2</sub> проводили по калибровочным кривым, построенным с использованием стандартного антиоксиданта Тролокса. Для этого использовали 1 мМ раствор Тролокса, приготовленный в тот же день. Исходный раствор готовили по навеске с учетом коэффициента молярной экстинкции стандартного антиоксиданта Тролокса в этаноле  $E^M = 3260$ ,  $\lambda = 292\text{ нм}$  [13].

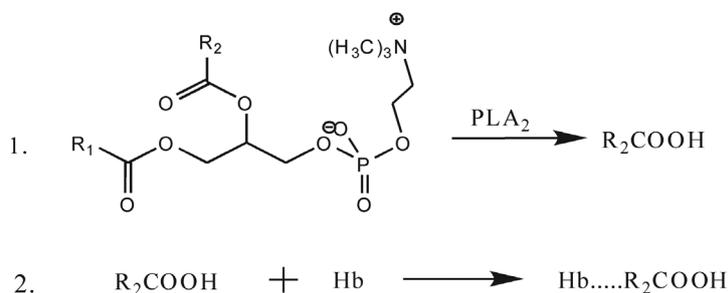
*Получение сыворотки крови.* Свежесобранную венозную кровь переливали в стеклянную пробирку и оставляли на 30 мин при 20 °С до образования тромба. Затем тонкой стеклянной палочкой аккуратно проводили по стенкам пробирки для отделения тромба. Центрифугировали 15 мин при 1500 об/мин. После отделения форменных элементов крови и сгустка сыворотку разливали по аликвотам и хранили при –18 °С.

*Интенсивность перекисного окисления липидов (ПОЛ)* контролировали по количеству образующегося малонового диальдегида (МДА) с помощью тиобарбитуровой кислоты. Для этого к 0,3 мл мицелл ФХ-ДОХ (1/3, моль/моль) добавляли 1,5 мл 20 %-ного раствора трихлоруксусной кислоты (ТХУ), 1 мл 0,9 %-ной тиобарбитуровой кислоты (ТБК) и 0,6 мл дистиллированной воды. Полученную смесь помещали в кипящую водяную баню на 60 мин. После охлаждения пробы центрифугировали 5 мин при 1500 об/мин. Затем измеряли оптическую плотность надосадочной жидкости на спектрофотометре Solar ( $\lambda = 532$  нм). В качестве контроля использовали дистиллированную воду. Концентрация МДА вычислялась в ходе построения калибровочной кривой, исходя из известных концентраций МДА.

**Результаты и их обсуждение.** Как известно, при поглощении квантов света молекулы переходят в нестабильное возбужденное состояние, что делает их более реакционноспособными. В результате могут образовываться как вполне устойчивые соединения, так и свободные радикалы и АФК. Таким образом, ультрафиолетовое излучение, например, при солнечном перегреве, может вызывать прямое повреждение биополимеров (белков, нуклеиновых кислот), а также оказывать опосредованное свободными радикалами повреждающее действие (прямое и не прямое). Фосфолипиды, имеющие в своем составе ненасыщенные жирные кислоты, первыми испытывают на себе негативное воздействие УФ-излучения. Белки и нуклеиновые кислоты имеют максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Поглощение белков в области 200–230 и 270–300 нм обусловлено ароматическими аминокислотами, а в области 240–250 нм – сульфгидрильными (-SH-) и дисульфидными (-SS-) группами цистеина и цистина. Фотохимические процессы сопровождаются образованием свободных радикалов, которые приводят к каскаду реакций, заканчивающихся в экстремальных условиях гидропероксидацией липидов, нарушением природной структуры белка и инактивацией ферментов.

В результате нарушения физико-химических свойств липидного матрикса и белковой составляющей мембран происходит повреждение клетки в целом [14]. В связи с этим для наших исследований в качестве неблагоприятного фактора, вызывающего ПОЛ, выбрано УФ-облучение ( $\lambda = 180–400$  нм) фосфолипида в мицеллярной фазе, сформированной ДОХ.

На стадии первичных продуктов ПОЛ (гидроперекиси и др.) поврежденные под действием АФК жирные кислоты избирательно удаляются ФЛА<sub>2</sub>. Поэтому о степени окисления фосфолипидов можно судить по активации данного фермента, что может быть зафиксировано с использованием разработанного нами гемопротеидного метода, в основу которого положены реакции, представленные на нижеприведенной схеме:



Спектральные изменения Hb, возникающие под действием отщепившейся при фосфолиполизе жирной кислоты, прямо пропорциональны ее концентрации, что позволяет определять активность ФЛА<sub>2</sub> (PLA<sub>2</sub>, схема). За изменением активности фермента следят в кинетическом режиме, регистрируя спектральные изменения Hb в области полосы Soret под действием продуктов фосфолиполиза. При этом в процессе фосфолипазной реакции происходит возрастание амплитуды между максимумом ( $\lambda_{423}$ ) и минимумом ( $\lambda_{405}$ ) в разностных спектрах поглощения Hb ( $\Delta D$ ).

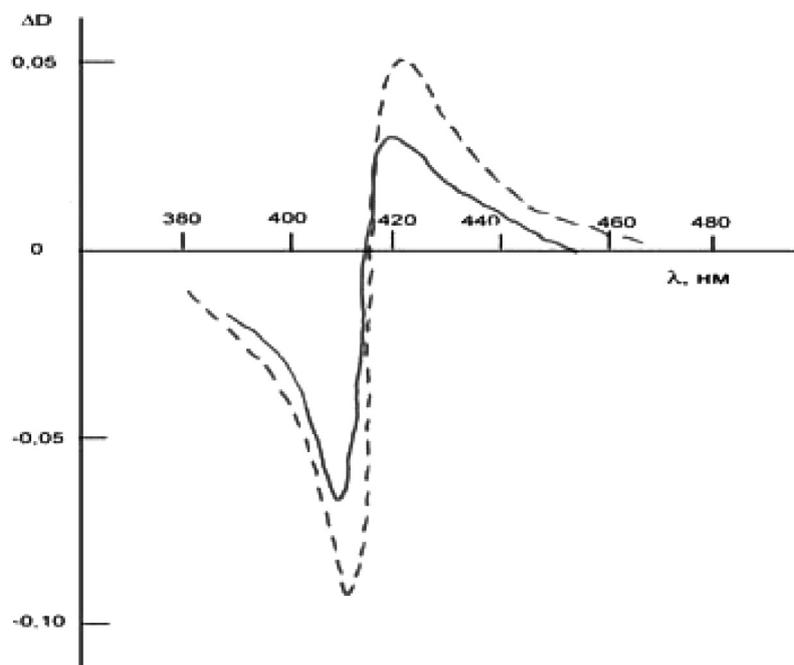


Рис. 1. Разностные спектры поглощения Hb при фосфолипазе под действием ФЛА<sub>2</sub> УФ-облученного ФХ в мицеллярной фазе, сформированной ДОХ, (пунктир) и необлученного ФХ (сплошная линия). Условия реакции: [ФХ] = 0,6 мМ, [Hb] = 5 мкМ, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 мМ, 0,8 мкг ФЛА<sub>2</sub>; время облучения 30 мин

Fig. 1. Difference Hb absorption spectra at phospholipolys acted upon by PLA<sub>2</sub> due to UV-irradiated phosphatidylcholine in the micellar phase formed by sodium desoxycholate (dotted line) and non-irradiated by phosphatidylcholine (solid line). Reaction conditions: [phosphatidylcholine] = 0.6 mM, [Hb] = 5 μM, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 mM, 0.8 μg PLA<sub>2</sub>; irradiation time is 30 min

На рис. 1 представлены разностные спектры поглощения Hb, регистрируемые в начальный период времени (до 3 мин) фосфолипазной реакции при добавлении к реакционной смеси УФ-облученного ФХ в мицеллярной фазе, сформированной ДОХ (пунктир), и необлученного субстрата (сплошная линия), что показывает увеличение активности ФЛА<sub>2</sub> по отношению к субстрату, подвергнутому УФ-облучению.

При регистрации во времени разностных спектров поглощения Hb через 0,5 мин строятся кинетические кривые. Тангенс угла наклона этой кривой к оси абсцисс отражает прирост продукта в единицу времени:  $\Delta P/\Delta t$  и характеризует начальную скорость фосфолипазной реакции. Повышение во времени скорости реакции приводит к увеличению тангенса угла наклона кинетических кривых.

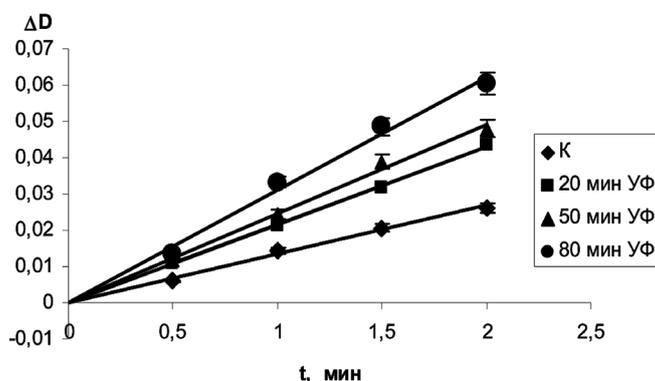


Рис. 2. Кинетические кривые изменения активности ФЛА<sub>2</sub> ( $\Delta D$ ) от времени УФ-облучения субстрата в мицеллярной фазе, сформированной ДОХ. Условия реакции: [ФХ] = 0,6 мМ, [Hb] = 5 мкМ, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 мМ, 0,6 мкг ФЛА<sub>2</sub>, 0,05М Трис-НСl-буферный раствор, pH 8,0,  $t$  комнатная

Fig. 2. Kinetic curves for the PLA<sub>2</sub> ( $\Delta D$ ) activity vs. UV-irradiation of substrate in the micellar phase formed by sodium desoxycholate degenerate. Reaction conditions: [phosphatidylcholine] = 0.6 mM, [Hb] = 5 μM, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 mM, 0.6 μg PLA<sub>2</sub>, 0.05M Tris-HCl – buffer, pH – 8.0,  $t$  – room temperature

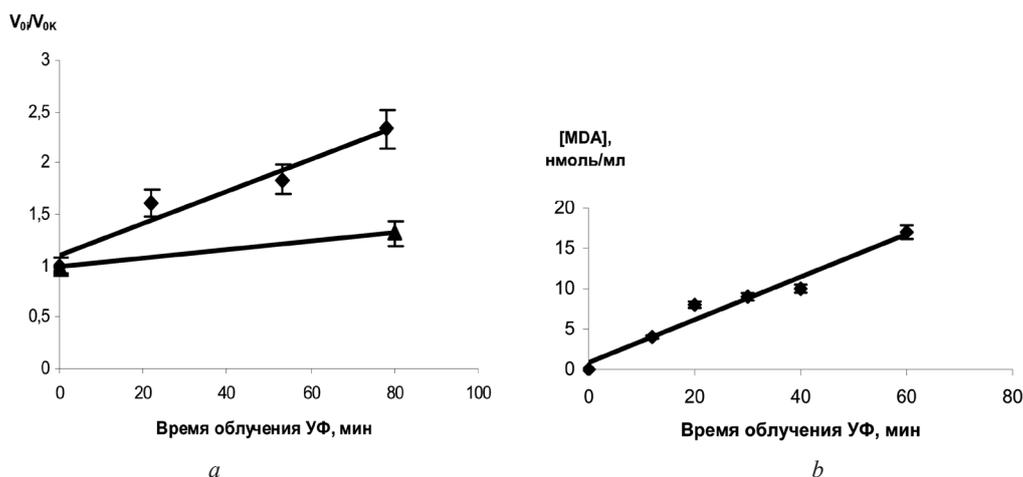


Рис. 3. Зависимость относительной скорости фосфолипазной реакции (а) и накопления малонового альдегида (b) от продолжительности УФ-облучения субстрата в мицеллярной фазе. Условия реакции: [ФХ] = 0,6 мМ, [Нб] = 5 мкМ, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 мМ, 0,6 мкг ФЛА<sub>2</sub>, 0,05М Трис-НСl-буферный раствор, рН 8,0, t комнатная

Fig. 3. Dependence of the relative velocity of phospholipase reaction (a) and malonaldehyde accumulation (b) on the UV-irradiation time of substrate in the micellar phase. Reaction conditions: [phosphatidylcholine] = 0.6 mM, [Hb] = 5 μM, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 mM, 0.6 μg PLA<sub>2</sub>, 0.05M Tris-HCl – buffer, pH – 8.0, t – room temperature

тической кривой (рис. 2), что обеспечивает измерение активности фермента в условных единицах – ΔD.

На рис. 3, а представлена зависимость прироста скорости фосфолипазной реакции, выраженной как  $V_{0i} / V_{0k}$ , где  $V_{0i}$  – tg угла наклона кинетической кривой на УФ-облученных мицеллах, а  $V_{0k}$  – на необлученных. Нижняя кривая показывает изменения в том же препарате мицелл, находившихся такой же срок на воздухе в условиях без УФ-облучения. Видно, что прирост активности ФЛА<sub>2</sub> обусловлен пребыванием мицелл ФХ-ДОХ в условиях неблагоприятного УФ-облучения.

Прямо пропорциональная зависимость активности ФЛА<sub>2</sub> от времени УФ-облучения субстрата сохранится в интервале до 80 мин (рис. 3, а). При этом данная зависимость позволяет определить изменения в скорости реакции уже на первых минутах облучения по величине ее прироста ( $V_{0i} / V_{0k}$ ), равной в начальный период реакции не менее 1,05, что показывает нижний предел ее чувствительности.

Близкое значение относительной скорости реакции ( $V_{уф} / V_{к} = 1,5$ ) получено для облученных мицелл ФХ методом разделения продуктов фосфолипазной реакции с помощью ТСХ с последующим определением фосфолипида реактивом Васьковского [15] (рис. 4). То, что наблюдаемые изменения в разностных спектрах поглощения Нб и соответственно активности фермента в зависимости от продолжительности УФ-облучения коррелируют с накоплением во время облучения продуктов перекисного окисления фосфолипида, подтверждено традиционным определением в среде МДА по реакции с 2'-тиобарбитуровой кислотой (рис. 3, b). Можно видеть возрастание этого показателя ПОЛ на протяжении 60 мин облучения.

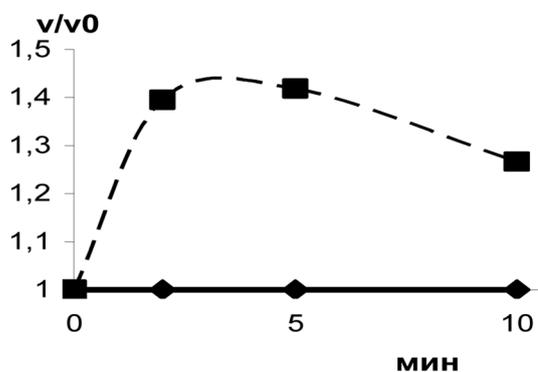


Рис. 4. Зависимость относительной скорости реакции гидролиза ФХ под действием ФЛА<sub>2</sub>, измеренной с помощью определения продуктов ТСХ, от времени УФ-облучения субстрата. Условия реакции: [ФХ] = 0,5 мМ, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 мМ, 0,05М Трис-НСl-буферный раствор, рН 8,0, соотношение ФХ : ДОХ = 1 : 2 (моль/моль), [ФЛА<sub>2</sub>] = 5 мкг/мл реакционной смеси, t = 37 °С

Fig. 4. Dependence of the relative velocity of the hydrolysis reaction of phosphatidylcholine acted upon by PLA<sub>2</sub> measured from the determination of TCL products on the substrate UV-irradiation time. Reaction conditions: [phosphatidylcholine] = 0.5 mM, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 mM, 0.05M Tris-HCl – buffer, pH – 8.0, the phosphatidylcholine-to-sodium desoxycholate ratio is 1 : 2 (mole/mole), [PLA<sub>2</sub>] = 5 μg/ml of reaction mixture, t = 37 °C

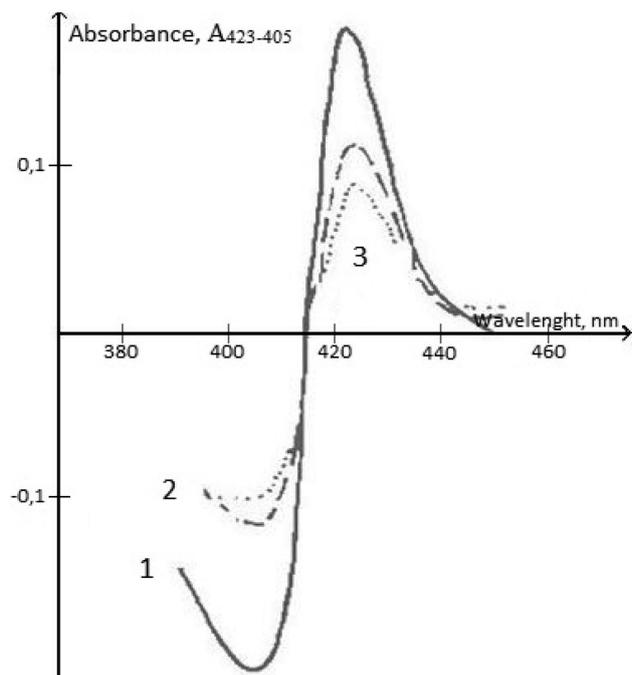


Рис. 5. Разностные спектры поглощения Hb при фосфолиплизе субстрата под действием ФЛА<sub>2</sub> через 3 мин после начала реакции: 1 – облученные мицеллы ФХ–ДОХ в отсутствие сыворотки крови (сплошная линия); 2 – необлученные мицеллы ФХ–ДОХ без сыворотки крови (крупный пунктир); 3 – облученные мицеллы ФХ–ДОХ с сывороткой (мелкий пунктир). Условия реакции: [ФХ] = 0,05 мМ, [Hb] = 5 мкМ, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 мМ, [ФЛА<sub>2</sub>] = 0,6 мкг, *t* = 20 °С

Fig. 5. Difference Hb absorption spectra at substrate phospholipolys acted upon by PLA<sub>2</sub> in 3 min after the reaction start: 1 – irradiated phosphatidylcholine–sodium desoxycholate micelles in the absence of blood serum (solid line); 2 – non-irradiated phosphatidylcholine–sodium desoxycholate micelles in the absence of blood serum (large dotted line); 3 – irradiated phosphatidylcholine–sodium desoxycholate micelles in the presence of blood serum (small dotted line). Reaction conditions: [phosphatidylcholine–sodium] = 0.05 mM, [Hb] = 5 μM, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 mM, [PLA<sub>2</sub>] = 0.6 μg, *t* = 20 °C

наибольшее увеличение интенсивности между максимумом и минимумом в разностном спектре гемоглобина ( $\Delta D$ ) при фосфолиплизе УФ-облученного ФХ (рис. 5, спектр 1), что отражает усиление активности ФЛА<sub>2</sub> по отношению к субстрату. Амплитуда разностного спектра существенно снижается в зависимости от дозы сыворотки крови за счет ее антиоксидантного потенциала (рис. 5, спектр 3).

На рис. 6 представлена калибровочная кривая с использованием стандартного антиоксиданта Тролокса, построенная на основе изменения активности ФЛА<sub>2</sub> в зависимости от УФ-облучения. Для построения калибровочной кривой субстрат облучали УФ в присутствии разных концентраций Тролокса в течение 20 мин, затем инициировали фосфолипазную реакцию его добавлением (по 100 мкл) к одной из уравновешенных кювет. Одновременно в контрольную кювету добавляли такое же количество УФ-облученного дезоксихолата натрия. По калибровочной кривой можно определить ОАА биологической жидкости (рис. 6).

Антиоксидантная активность выражается в условных единицах:  $OAA = 1 - \frac{\text{tg}(UФ + Tr)}{\text{tg}UФ}$ , где ОАА – общая антиоксидантная активность;  $\text{tg}UФ$  – угол наклона кинетической кривой (начальной скорости) фосфолипазной реакции на облученных мицеллах ФХ–ДОХ;  $\text{tg}(UФ + Tr)$  – угол наклона кинетической кривой на облученных УФ мицеллах в присутствии соответствующей концентрации Тролокса.

Сравнение результатов, представленных на рис. 3 и 4, показывает, что изменение активности ФЛА<sub>2</sub> при УФ-облучении субстрата в мицеллярной фазе, сформированной ДОХ, адекватно отражает процессы ПОЛ и может служить его индикатором.

В предварительных экспериментах установлено, что в процессе фосфолипоза с участием ФЛА<sub>2</sub> в пробах, содержащих подвергнутый УФ-облучению фосфолипид и сыворотку крови (опытная проба), и в присутствии необлученной сыворотки крови и мицелл ДОХ (контрольная проба) под действием продукта реакции фосфолипоза – жирной кислоты – превращение гемоглобина в гемихром происходит дозозависимо, что регистрируется по изменению в разной степени амплитуды дифференциального спектра в видимой области [16].

Действительно, продолжение исследований показало, что в каждой из проб различия в содержании двух форм гемоглобина сопровождаются пропорциональным изменением разностного спектра, который позволяет по спектральному сдвигу в области полосы Сорс гемоглобина провести в присутствии биологической жидкости измерение активности ФЛА<sub>2</sub> как индикатора изменений в процессе перекисного окисления фосфолипидов (рис. 5).

Сравнение амплитуды разностных спектров гемоглобина, полученных при наличии в исследуемой реакционной смеси необлученного и облученного субстрата, а также облученного ФХ с сывороткой показывает

**Заключение.** Результаты экспериментальных исследований показали реальную возможность использования определения активности ФЛА<sub>2</sub> для характеристики общей антиоксидантной активности и оценки способности к противодействию факторам инициации окислительного стресса при неблагоприятном внешнем воздействии. Уровень активности ФЛА<sub>2</sub> может служить индикатором для выявления степени окисления фосфолипидной фракции мембраны и определения безопасных для нее доз ультрафиолетового облучения.

На основе использования антиоксиданта Тролокса в качестве стандарта при индуцированном перекисном окислении мицелл природного фосфолипида определен в процессе фосфолиполиза с участием ФЛА<sub>2</sub> диапазон концентраций Тролокса, в пределах которого наблюдается линейная зависимость антиоксидантной активности, выраженной в относительных единицах, что свидетельствует о перспективности использования этого стандарта для оценки первичного ПОЛ непосредственно в липидной фазе и антиоксидантного потенциала биологических жидкостей, например, крови<sup>1</sup> [17].

Таким образом, при исследовании отдельных звеньев процесса свободно-радикального окисления и компонентов антиоксидантной системы *in vitro* целесообразно использовать разработанную нами новую модельную систему из 3 составных частей (модулей): системы генерации АФК; продуктов свободно-радикального окисления и системы их индикации, т. е. проводить изучение эффективности свободно-радикального окисления в модельных фосфолипидных мембранах (смешанных мицеллах фосфатидилхолина и дезоксихолата натрия) в условиях внешнего воздействия неблагоприятных факторов в виде УФ-облучения и определения степени перекисного окисления липидов по активности фосфолипазы А<sub>2</sub> как его специфического маркера непосредственно в липидной фазе.

Использование такой модельной системы позволит более тщательно изучить отдельные стадии свободно-радикального окисления и взаимодействие тех или иных компонентов клетки с различными активными формами кислорода и продуктами свободно-радикального окисления.

#### Список использованных источников

1. Davies, K. J. Oxidative stress: the paradox of aerobic life / K. J. Davies // *Biochem. Soc. Symp.* – 1995. – Vol. 61. – P. 1–31. doi.org/10.1042/bss0610001
2. Halliwell, B. Oxygen free radicals and iron in relation to biology and medicine: some problems and concepts / B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge // *Arch. Biochem. Biophys.* – 1986. – Vol. 246, N 2. – P. 501–506. doi.org/10.1016/0003-9861(86)90305-x
3. Berliner, J. A. The role of oxidized lipoproteins in atherogenesis / J. A. Berliner, J. W. Heinecke // *Free Radic. Biol. Med.* – 1996. – Vol. 20, N 5. – P. 707–727. doi.org/10.1016/0891-5849(95)02173-6
4. Benzie, I. F. Lipid peroxidation: a review of causes, consequences, measurement and dietary influences / I. F. Benzie // *Int. J. Food Sci. Nutr.* – 1996. – Vol. 47, N 3. – P. 233–261. doi.org/10.3109/09637489609012586
5. Probulcol improves antioxidant activity and modulates development of diabetic cardiomyopathy / N. Kaul [et al.] // *Nutrition.* – 1995. – Vol. 11, N 5. – P. 551–554.
6. Ha, H. Role of oxidative stress in the development of diabetic nephropathy / H. Ha, K. H. Kim // *Kidney Int.* – 1995. – Vol. 51. – P. 18–21.
7. Does oxidant stress play a role in diabetic retinopathy / M. Rema [et al.] // *Indian J. Ophthalmol.* – 1995. – Vol. 43, N 1. – P. 17–21.
8. Bergeron, C. J. Oxidative stress: its role in the pathogenesis of amyotrophic lateral sclerosis / C. J. Bergeron // *Neurol. Sci.* – 1995. – Vol. 129. – P. 81–84. doi.org/10.1016/0022-510x(95)00071-9

<sup>1</sup> Композиция и способ определения общей антиоксидантной активности сыворотки крови: пат. Респ. Беларусь №019669 / Н. М. Литвинко, Л. А. Скоростецкая, Д. О. Герловский; заяв. Ин-т биоорганической химии НАН Беларуси, заявл. 13.01.11, заявка а20110048.

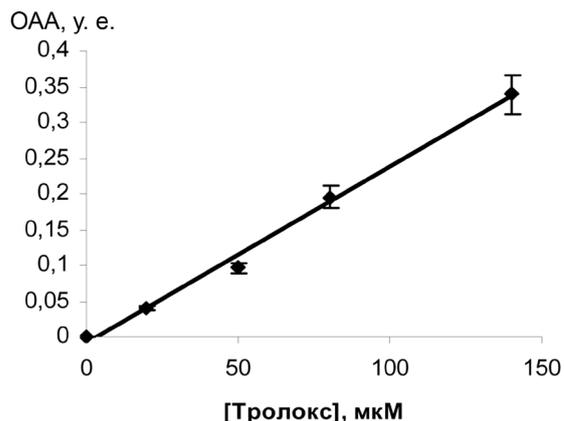


Рис. 6. Калибровочная кривая для оценки ОАА с использованием стандартного антиоксиданта Тролокса в условиях фосфолиполиза с участием ФЛА<sub>2</sub>. Условия: мицеллы ФХ–ДОХ ([ФХ] = 0,6 мМ, ФХ/ДОХ = 1/3, моль/моль) в 0,05М Трис-НСI-буферном растворе, рН 8,0 (1 мл), содержащем [Hb] = 5 мкМ, [Ca<sup>2+</sup>] = 1 мМ, 0,3 мкг ФЛА<sub>2</sub>, t = 18–20 °С

Fig. 6. Calibrated curves for estimation of the antioxidant activity with the use of a standard antioxidant Trolox under the phospholipolys conditions involving PLA<sub>2</sub>. Conditions: micelles of phosphatidylcholine and sodium desoxycholate ([phosphatidylcholine] = 0.6 mM, phosphatidylcholine/sodium desoxycholate = 1/3, mole/mole) in 0.05 M Tris-HCl – buffer, pH – 8.0 (1 ml) containing [Hb] = 5 μM [Ca<sup>2+</sup>] = 1 mM, 0.3 μg PLA<sub>2</sub>, t = 18–20 °C

9. Obara, Y. The oxidative stress in the cataract formation / Y. Obara // *Nippon Ganka Gakkai Zashi*. – 1995. – Vol. 99, N 12. – P. 1303–1341.
10. McLean, L. R. Role of lipid structure in the activation of phospholipase A<sub>2</sub> by peroxidized phospholipids / L. R. McLean, K. A. Hagaman, W. S. Davidson // *Lipids*. – 1993. – Vol. 28, N 6. – P. 505–509. doi.org/10.1007/bf02536081
11. Препаративная биохимия липидов / Л. Д. Бергельсон [и др.]. – М.: Наука, 1981. – С. 256.
12. Действие фосфолипаз на химерные субстраты, созданные на основе фосфолипидов и нуклеиновых кислот / Н. М. Литвинко [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2005. – Т. 49, № 4. – С. 70–73.
13. Data for Biochemmical Research / R. M. C. Dawson [et al.]. – 2nd ed. – New York: Oxford University Press, 1986. – P. 138.
14. Владимиров, Ю. А. Свободные радикалы в первичных фотобиологических процессах / Ю. А. Владимиров // Биол. мембраны. – 1998. – Т. 15, № 5. – С. 517–530.
15. Vaskovsky, V. E. A universal reagent for phospholipid analysis / V. E. Vaskovsky, E. Y. Kostetsky, J. M. Vasendin // *J. Chromat.* – 1975. – Vol. 114, N 1. – P. 129–141. doi.org/10.1016/s0021-9673(00)85249-8
16. Литвинко, Н. М. Определение антиоксидантной способности сыворотки крови с использованием липидной фазы / Н. М. Литвинко, Л. А. Скоростецкая, Д. О. Герловский // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл.: в 4 т. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – Т. 1: Пленарные доклады. Фундаментальные проблемы химической науки. – С. 376.

## References

1. Davies K. J. Oxidative stress: the paradox of aerobic life. *Biochemical Society Symposium*, 1995, vol. 61, pp. 1–31. doi.org/10.1042/bss0610001
2. Halliwell B., Gutteridge J. M. C. Oxygen free radicals and iron in relation to biology and medicine: some problems and concepts. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1986, vol. 246, no. 2, pp. 501–506. doi.org/10.1016/0003-9861(86)90305-x
3. Berliner J. A., Heinecke J. W. The role of oxidized lipoproteins in atherogenesis. *Free Radical Biology and Medicine*, 1996, vol. 20, no. 5, pp. 707–727. doi.org/10.1016/0891-5849(95)02173-6
4. Benzie I. F. Lipid peroxidation: a review of causes, consequences, measurement and dietary influences. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 1996, vol. 47, no. 3, pp. 233–261. doi.org/10.3109/09637489609012586
5. Kaul N., Sivelski-Iliskovic N., Thomas T. P., Hill M., Khaper N., Singal P. K. Probuocol improves antioxidant activity and modulates development of diabetic cardiomyopathy. *Nutrition*, 1995, vol. 11, no. 5, pp. 551–554.
6. Ha H., Kim K. H. Role of oxidative stress in the development of diabetic nephropathy. *Kidney International*, 1995, vol. 51, pp. 18–21.
7. Rema M., Mohan V., Bhaskar A., Shanmugasundaram K. R. Does oxidant stress play a role in diabetic retinopathy. *Indian Journal of Ophthalmology*, 1995, vol. 43, no. 1, pp. 17–21.
8. Bergeron C. J. Oxidative stress: its role in the pathogenesis of amyotrophic lateral sclerosis. *Journal of the Neurological Sciences*, 1995, vol. 129, pp. 81–84. doi.org/10.1016/0022-510x(95)00071-9
9. Obara Y. The oxidative stress in the cataract formation. *Nippon Ganka Gakkai Zashi*, 1995, vol. 99, no. 12, pp. 1303–1341.
10. McLean L. R., Hagaman K. A., Davidson W. S. Role of lipid structure in the activation of phospholipase A<sub>2</sub> by peroxidized phospholipids. *Lipids*, 1993, vol. 28, no. 6, pp. 505–509. doi.org/10.1007/bf02536081
11. Bergelson L. D., Dyatlovitskaya E. V., Molotkovskii Yu. G., Batrakov S. G. *Preparative biochemistry of lipid*. Moscow, Nauka Publ., 1981. 256 p. (in Russian).
12. Litvinko N. M., Kuchuro S. V., Rakhuba G. N., Skorostetskaya L. A., Kalinichenko E. N., Zhernosek E. V. Action of phospholipases on chimera substrates, prepared on the base of phospholipids and nucleic acids. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2005, vol. 49, no. 4, pp. 70–73 (in Russian).
13. Dawson R. M. C. *Data for Biochemmical Research*, 2nd ed., New York, Oxford University Press, 1986. 138 p.
14. Vladimirov Yu. A. Free radicals in primary photobiological processes. *Biochemistry (Moscow) Supplement. Series A: Membrane and Cell Biology*, 1998, vol. 12, no. 5, pp. 645–663.
15. Vaskovsky V. E., Kostetsky E. Y., Vasendin J. M. A universal reagent for phospholipid analysis. *Journal of Chromatography A*, 1975, vol. 114, no. 1, pp. 129–141. doi.org/10.1016/s0021-9673(00)85249-8
16. Litvinko N. M., Skorostetskaya L. A., Gerlovsky D. O. Determination of the antioxidant capacity of blood serum using the lipid phase. *XIX Mendeleevskii s'ezd po obshchei i prikladnoi khimii: tezisy dokladov. T. 1: Plenarnye doklady. Fundamental'nye problemy khimicheskoi nauki* [XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: abstracts. Volume 1: Plenary reports. Fundamental problems of chemical science]. Volgograd, Publishing house of educational and scientific literature of Volgograd State Technical University, 2011, pp. 376 (in Russian).

## Информация об авторах

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

Скоростецкая Лидия Адамовна – науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lydiask@gmail.com

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

## Information about the authors

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

Skorostetskaya Lydia Adamovna – Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lydiask@gmail.com

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

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 541.64

Поступило в редакцию 27.02.2017

Received 27.02.2017

**Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, Е. В. Лаевская, академик Н. П. Крутько,  
П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь*

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИАКРИЛАМИДА И АНИОННЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА**

**Аннотация.** Методом капиллярной вискозиметрии изучены реологические свойства и концентрационные переходы неионогенного полиакриламида и анионных (со)полимеров акриламида в солевых растворах (хлориды калия и натрия) различной концентрации (0,07 и 3,4 моль/л). Показано, что увеличение содержания ионогенных групп в макромолекулах приводит к снижению концентрации кроссовера. Для полиэлектролитов определена область неперекрывающихся клубков между концентрацией кроссовера и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений и показано, что с увеличением концентрации соли эта область практически исчезает, т. е. изменение механизма массопереноса происходит вблизи концентрации кроссовера, как и в солевом растворе неионогенного полиакриламида. Установлено, что эффективный объем макромолекул полимеров выше в солевом растворе (3,4 моль/л) хлорида натрия, чем хлорида калия, для полиэлектролитов выше, чем для неионогенного полимера, и возрастает с увеличением количества ионогенных групп в макромолекулах полиэлектролитов.

**Ключевые слова:** полиакриламид, полиэлектролиты, солевые растворы, концентрационные переходы, вязкость, макромолекула, эффективный объем

**Для цитирования:** Реологические свойства и концентрационные переходы в водно-солевых растворах полиакриламида и анионных (со)полимеров акриламида / Д. Н. Давлюд [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 69–76.

**Daria N. Davlyud, Elena V. Vorobieva, Elena V. Layeuskaya, Academician Nikolay P. Krutko,  
Pavel D. Vorobiev, Denis V. Cherednichenko**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

## **RHEOLOGICAL PROPERTIES AND CONCENTRATION CROSS-OVERS OF POLYACRYLAMIDE AND ANIONIC (CO)POLYMERS OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS-SALT SOLUTIONS**

**Abstract.** Rheological properties and concentration cross-overs of nonionic polyacrylamide and anionic acrylamide copolymers in saline solutions (sodium and potassium chlorides) of different concentration (0.07 and 3.4 mol/l) were investigated using the capillary viscometer method. It is shown that increasing the content of ionic groups of macromolecules reduces crossover concentration. The area of non-overlapping coils between the crossover concentration and the concentration of fluctuation mesh formation was determined for polyelectrolytes; it was shown that with increasing salt concentration this area practically disappears, i.e. the mass transfer mechanism changes near crossover concentration as in the saline solution of nonionic polyacrylamide. An effective volume of polymer macromolecules is higher in the sodium chloride solution than in the potassium chloride solution; for polyelectrolytes, it is higher than for nonionic polymers and grows with increasing the number of ionic groups of polyelectrolyte macromolecules.

**Keywords:** polyacrylamide, polyelectrolytes, saline solutions, concentration cross-overs, viscosity, macromolecule, effective volume

**For citation:** Davlyud D. N., Vorobieva E. V., Layeuskaya E. V., Krutko N. P., Vorobiev P. D., Cherednichenko D. V. Rheological properties and concentration cross-overs of polyacrylamide and anionic (co)polymers of acrilamide in aqueous-salt solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 69–76 (in Russian).

**Введение.** Основные представления о конформациях макромолекул в растворах получают обычно из анализа гидродинамических, в частности, вязкостных свойств полимеров. Известно, что для незаряженных полимеров приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации раствора, стремясь к своему пределу – характеристической вязкости. Приведенная вязкость растворов ионогенных полимеров нелинейно растет при изменении концентрации полиэлектролита, что связано с эффектом «полиэлектролитного набухания», обусловленного

увеличением объема макромолекулярных клубков из-за усиления электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. При разбавлении раствора полиэлектролита водой противоионы, образующие вокруг макромолекулярного клубка диффузный слой, распределяются в широкой области с выходом из клубка, что приводит к уменьшению экранирования фиксированных зарядов полииона, усилению их взаимного отталкивания и набуханию полиэлектролитного клубка [1; 2].

Эффект полиэлектролитного набухания затрудняет исследование концентрационных переходов ионогенных полимеров. Для его устранения обычно используют избыток низкомолекулярного электролита, когда концентрация компенсирующих противоионов в молекулярных клубках не изменяется при разбавлении и полиэлектролит ведет себя в растворе как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно падает с уменьшением концентрации полимера.

В настоящее время детально изучены гидродинамические свойства и концентрационные переходы в водных растворах неионогенных полимеров, в частности, полиакриламида (ПАА) [2; 3], менее изучено реологическое поведение растворов полиэлектролитов [4; 5]. В литературе приведены результаты исследования концентрационной зависимости вязкости водных растворов полиэлектролитов, в которых для подавления полиэлектролитного набухания используют добавки низкомолекулярных солей. Сведений о растворении (со)полимеров акриламида в солевых растворах, концентрационных переходах и гидродинамических характеристиках макромолекул в литературе практически нет.

Растворение полимеров в воде сопровождается уменьшением энтальпии системы за счет гидратации заряженных групп полимеров и увеличением энтропии системы вследствие разворачивания макромолекул в растворе. В солевой среде энергия гидратации полимера существенно ниже, поскольку взаимодействие воды с макромолекулами полимера сопровождается разрушением гидратных оболочек находящихся в воде ионов [2]. Гидратные оболочки ионов в растворе формируются при связывании катионами соли молекул воды. Положительно гидратированные катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) приводят к уменьшению, а отрицательно гидратированные ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) – к увеличению подвижности молекул воды в растворах по сравнению с чистой водой [6]. Следует ожидать, что низкомолекулярные соли калия и натрия с одноименным анионом (в частности, хлориды) оказывают различное влияние на процесс растворения полимеров.

Исследование концентрационных переходов в растворах полимеров, для приготовления которых использованы растворы низкомолекулярной соли, представляет интерес как для получения научных закономерностей, описывающих поведение макромолекул с высокой молекулярной массой в солевом растворителе, так и в связи с практическим применением в растворенном виде в солевой среде в качестве флокулянтов.

Настоящая работа посвящена исследованию реологических свойств и концентрационных переходов в разбавленных и полуразбавленных растворах неионогенного полимера полиакриламида и полиэлектролита – анионного (со)полимера акриламида с акриловой кислотой, для приготовления которых использованы растворы хлоридов калия и натрия с различной концентрацией солей.

**Материалы и методы исследования.** В работе использовали ПАА с молекулярной массой (ММ)  $1,1 \cdot 10^7$  D, анионные сополимеры акриламида с акриловой кислотой с молекулярной массой  $1,4 \cdot 10^7$  D, содержащие 20 и 40 мольных процентов ионогенного компонента (Ashland), соответственно обозначенные как ПС<sub>20</sub> и ПС<sub>40</sub>. Средняя ММ одного моля мономерных единиц полимера (осново-моль, осн-моль), рассчитанная в соответствии с [7], составляет для ПС<sub>20</sub> – 75,6 г/моль; ПС<sub>40</sub> – 80,2 г/моль, ПАА – 71,0 г/моль. Растворы полимеров (концентрация от 0,0014 до 0,07 осн-моль/л) готовили с использованием водного раствора хлоридов калия с концентрацией соли 0,07 и 3,4 моль/л и натрия (3,4 моль/л).

Измерения вязкости проводили в стеклянном вискозиметре Оствальда–Пинкевича ( $d = 1,5$  мм) при  $T = 25 \pm 0,2$  °C, с точностью до 0,2 с. По экспериментальным данным рассчитывали относительную, удельную, приведенную вязкость, по концентрационной зависимости приведенной вязкости определяли характеристическую вязкость  $[\eta]$ , по формулам (1)–(3) рассчитывали эффективный объем ( $V_{\text{эфф}}$ ), гидродинамический радиус ( $R_h$ ) макромолекул [8] и константу Хаггинса ( $K'_h$ ), принимая допущение, что макромолекулы в растворе движутся независимо друг от друга.

$$V_{\text{эфф}} = \frac{0,74\eta_{\text{уд}}M}{(2,5 + \eta_{\text{уд}})CN_A}, \quad (1)$$

где  $V_{\text{эфф}}$  – эффективный объем макромолекулы в растворе,  $\text{дм}^3$ ;  $\eta_{\text{уд}}$  – удельная вязкость раствора;  $C$  – концентрация полимера,  $\text{г/дл}$ ;  $M$  – молекулярная масса;  $2,5$  – коэффициент, учитывающий взаимодействие жесткой сферической частицы со средой;  $N_A$  – число Авогадро,  $\text{моль}^{-1}$ .

$$R_h = \left( \frac{3[\eta]M}{10\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

где  $R_h$  – гидродинамический радиус,  $\text{м}$ ;  $\pi$  – математическая константа, выражающая отношение длины окружности к длине её диаметра;  $M$  – молекулярная масса;  $N_A$  – число Авогадро,  $\text{моль}^{-1}$ ;  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $\text{дл/г}$ .

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + K_X[\eta]^2 C, \quad (3)$$

где  $K_X$  – константа Хаггинса;  $\eta_{\text{уд}}$  – удельная вязкость;  $C$  – концентрация полимера ( $\text{г/дм}^3$ );  $[\eta]$  – характеристическая вязкость.

По данным вискозиметрии определены концентрация кроссовера  $C^*$ , которая обратно пропорциональна характеристической вязкости, и концентрация образования флуктуационной сетки зацеплений  $C_e$  по точке излома на графике зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации полимера в растворе.

**Результаты и их обсуждение.** Для растворов полимеров характерно существование трех концентрационных областей (режимов): разбавленных растворов, в которых среднее расстояние между макромолекулами существенно превышает размеры полимерного клубка, полуразбавленных, когда клубки перекрываются и взаимодействуют друг с другом, образуя флуктуационную сетку зацеплений, и концентрированных, в которых макромолекулы формируют сетчатую структуру [9].

При изменении концентрационного режима раствора меняются динамические свойства макромолекул. Как видно на рис. 1, для полимеров, полученных растворением в солевом растворе хлорида калия с концентрацией  $3,4 \text{ моль/л}$ , кривая концентрационной зависимости имеет два участка, соответствующих области разбавленных и полуразбавленных растворов. В области разбавленных растворов молекулы движутся трансляционно, происходит перемещение макромолекулы как независимой единицы. Используя данные, полученные для линейного диапазона зависимости удельной вязкости от концентрации (рис. 1), рассчитали константу Хаггинса ( $K_X$ ) и гидродинамический радиус макромолекул ( $R_h$ ).

С увеличением концентрации макромолекул в растворе происходит переход от режима разбавленных растворов к режиму полуразбавленных, который характеризуется концентрацией кроссовера  $C^*$  [10]. Из литературных данных известно, что в водных растворах для неионогенных полимеров при переходе в режим полуразбавленных растворов происходит образование флуктуационной сетки зацеплений [11], в то время как для растворов полиэлектролитов существует область неперекрывающихся клубков между  $C^*$  и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений  $C_e^1$ .

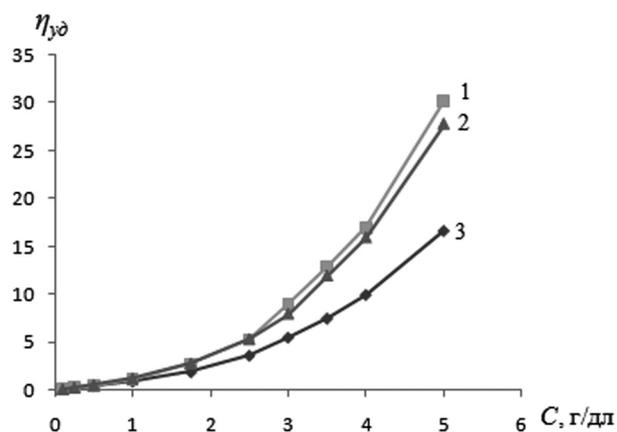


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов  $\text{PC}_{20}$  (1),  $\text{PC}_{40}$  (2), ПАА (3)

Fig. 1. Concentration dependence of specific viscosity of  $\text{PC}_{20}$  (1),  $\text{PC}_{40}$  (2), PAA (3) solutions

<sup>1</sup> Литманович, Е. А. Влияние концентрационного режима раствора полиэлектролита на состав и фазовое состояние продуктов реакции полидиметилдиаллиламмоний хлорида с додецилсульфатом натрия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Е. А. Литманович. – М., 1999. – 102 с.

В рассматриваемом нами случае в области концентраций полимеров выше  $C^*$  зависимость удельной вязкости от концентрации имеет нелинейный характер (рис. 1) и описывается уравнением  $\eta_{уд} = c^k$ . Резкое увеличение удельной вязкости отражает образование сетки зацеплений и является следствием изменения механизма массопереноса молекул с трансляционного, когда макромолекулы движутся независимо друг от друга, на рептационный, при котором образуется сетка зацеплений, и независимое движение макромолекул становится невозможным.

Из данных табл. 1 видно, что значения  $C^*$  для солевых растворов (KCl 0,07 моль/л) в случае ПС<sub>20</sub> и ПС<sub>40</sub> близки, тогда как для ПАА  $C^*$  достигается при концентрации полимера более чем в 2 раза выше, чем в случае полиэлектролитов. В солевых растворах макромолекулы высокозаряженного полиэлектролита более развернуты, поэтому точка кроссовера отмечается при более низких концентрациях полиэлектролита по сравнению с неионогенным полиакриламидом.

Т а б л и ц а 1. Динамические характеристики солевых растворов ПАА и сополимеров акриламида

Table 1. Dynamic characteristics of salt solutions of PAA and acrylamide co-polymers

Растворитель Solvent	$C^*$ , г/дл	$C_e$ , г/дл	$K_x$	$R_h$ , нм
<i>ПАА</i>				
<i>РАА</i>				
KCl, 0,07 моль/л	1,74	–	0,7	100
KCl, 3,4 моль/л	1,47	–	0,5	106,3
NaCl, 3,4 моль/л	0,96	–	0,5	121,3
<i>ПС<sub>20</sub></i>				
<i>РС<sub>20</sub></i>				
KCl, 0,07 моль/л	0,8	1,97	0,6	140
KCl, 3,4 моль/л	1,2	1,3	0,6	121,5
NaCl, 3,4 моль/л	0,8	1,5	0,2	141,9
<i>ПС<sub>40</sub></i>				
<i>РС<sub>40</sub></i>				
KCl, 0,07 моль/л	0,5	2	0,7	161,4
KCl, 3,4 моль/л	1,4	1,7	1,1	115,2
NaCl, 3,4 моль/л	1,3	1,4	0,9	120

При концентрации хлорида калия 0,07 моль/л в растворах полиакриламидных (со)полимеров существует область разбавленных растворов без зацеплений:  $C^* < C < C_e$  (табл. 1). Для солевых растворов ПС<sub>20</sub> она соответствует  $0,80 < C < 1,97$  и для ПС<sub>40</sub>  $0,5 < C < 2,0$ . Видно, что концентрация кроссовера  $C^*$  солевых растворов ПС<sub>20</sub> в 1,6 раза выше, чем ПС<sub>40</sub>, однако концентрации образования флуктуационной сетки зацеплений практически совпадают. Макромолекулы ПС<sub>40</sub> в растворе хлорида калия с концентрацией соли 0,07 моль/л имеют больший гидродинамический радиус  $R_h$  (161,4 нм), чем макромолекулы ПС<sub>20</sub> (140 нм), поэтому  $C^*$  ниже для растворов ПС<sub>40</sub>.

При концентрации хлорида калия 3,4 моль/л концентрационная область между  $C^*$  и  $C_e$  сокращается и составляет для ПС<sub>20</sub>  $1,2 < C < 1,3$  и для ПС<sub>40</sub>  $1,4 < C < 1,7$ . При высокой концентрации ионов  $K^+$  происходит экранирование анионных групп, поведение макромолекул полиэлектролита в растворе подобно поведению макромолекул неионогенного полимера, поэтому механизм массопереноса в таких растворах изменяется практически в точке кроссовера.

Введение в раствор хлорида натрия в целом понижает границы  $C^* < C < C_e$ , однако в растворах ПС<sub>20</sub> наблюдается достаточно протяженная область неперекрывающихся клубков  $0,8 < C < 1,5$ .

Концентрация соли незначительно влияет на точку кроссовера в случае растворов неионогенного полиакриламида. Большой вклад в значение  $C^*$  вносит природа катиона. Так, отрицательная гидратация катионов калия, способствующая увеличению гидрофобных взаимодействий между неполярными фрагментами полимерных цепей [3], приводит к увеличению  $C^*$  в среднем в 1,7 раза в растворах хлорида калия по сравнению с растворами хлорида натрия (табл. 1).

Константа Хаггинса характеризует взаимодействие макромолекул полимера с растворителем и чем она ниже, тем лучшим в термодинамическом плане является растворитель для данного ве-

щества [12]. Из табл. 1 видно, что для  $PC_{20}$  лучшим растворителем является водный раствор хлорида натрия с концентрацией 3,4 моль/л: при таких условиях макромолекулы более развернуты и имеют наибольший гидродинамический радиус (141,9 нм). Наиболее интенсивное взаимодействие макромолекул  $PC_{40}$  с растворителем наблюдается в 0,07 моль/л KCl ( $K_x = 0,7$ ). При увеличении концентрации соли гидродинамический радиус снижается более чем в 1,4 раза вне зависимости от природы катиона. Для неионогенного полиакриламида растворы хлоридов калия и натрия (3,4 моль/л) являются одинаково хорошими растворителями.

С использованием данных табл. 1 были рассчитаны значения эффективного объема макромолекул полимеров в разбавленных растворах, где полимерные клубки движутся трансляционно и не зависимо друг от друга. Как видно из данных табл. 2, макромолекулы  $PC_{20}$  и ПАА имеют близкие показатели эффективного объема в солевых растворах KCl с концентрацией 0,07 моль/л. Поскольку концентрация соли превышает концентрацию ионизированных макромолекулярных фрагментов полимера в исследуемом интервале (0,0014–0,025 осн-моль/л), происходит подавление полиэлектролитного эффекта вследствие взаимодействия ионогенных групп  $PC_{20}$  с катионами  $K^+$ . При увеличении концентрации хлорида калия в растворе до 3,4 моль/л происходит увеличение показателей эффективного объема для ПАА и  $PC_{20}$ , причем в большей степени (в 1,7 раза) для  $PC_{20}$ .

Т а б л и ц а 2. Эффективный объем макромолекул в солевых растворах  
 Table 2. Effective volume of macromolecules in salt solutions

Концентрация Concentration		$V_{эфф}, \text{дм}^3 \cdot 10^{18}$			$V_{эфф. \text{ соли}} / V_{эфф. \text{ осн}}$		
С, г/дл	С, осн-моль/л · 10 <sup>3</sup>	KCl, 0,07 моль/л	KCl, 3,4 моль/л	NaCl, 3,4 моль/л	KCl, 0,07 моль/л	KCl, 3,4 моль/л	NaCl, 3,4 моль/л
<i>ПАА</i> <i>РАА</i>							
0,1	1,4	3,18	3,47	5,59	1,69	1,55	0,96
0,25	3,5	3,05	3,46	5,52	1,73	1,52	0,95
0,5	7,1	3,31	3,45	5,69	1,52	1,47	0,89
0,7	9,9	3,34	3,32	5,40	1,51	1,52	0,93
1	14,1	3,37	3,50	5,18	1,35	1,30	0,88
1,75	24,7	3,13	–	–	1,33	–	–
<i>PC<sub>20</sub></i> <i>PC<sub>20</sub></i>							
0,1	1,3	3,57	4,89	8,51	16,48	12,03	6,92
0,25	3,3	2,68	6,40	8,98	14,54	6,09	4,34
0,5	6,6	3,51	5,68	7,73	6,89	4,26	3,13
0,7	9,3	3,77	5,49	7,44	5,19	3,56	2,63
1	13,0	–	5,37	–	–	2,76	–
<i>PC<sub>40</sub></i> <i>PC<sub>40</sub></i>							
0,1	1,3	13,11	4,10	4,83	4,23	13,55	11,51
0,25	3,1	14,41	6,12	6,26	2,84	6,69	6,54
0,5	6,2	13,84	5,93	6,23	1,94	4,53	4,31
0,7	8,7	–	5,46	6,03	–	3,88	3,52
1	12,5	–	5,61	5,79	–	2,87	2,78

По мере растворения полимера в солевом растворе формируются области двух типов: одна область обогащена ионами соли, в другой области содержатся преимущественно макромолекулы полимера, окруженные диполями воды. Между такими областями должно возникать осмотическое давление, приводящее к выравниванию концентрации растворенных веществ в растворе. В результате ионы соли попадают в сольватные оболочки около макромолекул. При контакте полимера с растворителем более подвижные малые молекулы растворителя проникают в фазу полимера, что приводит к значительному увеличению объема макромолекул полимера.

Из табл. 2 видно, что в растворах хлорида калия с концентрацией 0,07 моль/л эффективный объем макромолекул  $PC_{40}$  в среднем в 4,5 раза выше, чем  $PC_{20}$ , т. е. макромолекулы  $PC_{40}$  нахо-

дятся в более развернутом состоянии. Так как  $PC_{40}$  содержит анионных групп на 20 % больше, чем  $PC_{20}$ , вероятно, присутствие соли с относительно низкой концентрацией 0,07 моль/л не приводит к полному подавлению полиэлектролитного эффекта. В таких растворах макромолекулы более развернуты за счет отталкивания одноименно заряженных групп. С увеличением концентрации хлорида калия до 3,4 моль/л происходит снижение эффективного объема в среднем в 2,5 раза по сравнению с растворами 0,07 моль/л KCl, что свидетельствует об уменьшении влияния полиэлектролитного эффекта.

Приведенные в табл. 2 данные, характеризующие отношение эффективных объемов макромолекул в водных и солевых растворах, дают представление о степени глобулизации макромолекул. Для неионогенного ПАА наблюдается снижение эффективного объема при переходе от водного к солевому (KCl 0,07 моль/л) в среднем в 1,5 раза. Максимальная степень глобулизации при переходе от водных к солевым (0,07 моль/л KCl) растворам наблюдается в случае  $PC_{20}$ , что подтверждает наше предположение о подавлении полиэлектролитного эффекта.

В солевых растворах (KCl 3,4 моль/л), в которых концентрация низкомолекулярного электролита более чем в 40 раз превышает концентрацию ионизирующихся мономерных фрагментов, как видно из табл. 2, при минимальной концентрации полимера эффективный объем макромолекул  $PC_{40}$ ,  $PC_{20}$  и ПАА уменьшается по сравнению с водными растворами в 13,5; 12 и 1,6 раза соответственно. По-видимому, в условиях высокой концентрации соли заряд анионных групп макромолекул полностью компенсирован ионами  $K^+$ , что ограничивает взаимодействие ионогенных групп и уменьшает их отталкивание, поэтому макромолекулы находятся в глобулизованном, сжатом состоянии.

С ростом концентрации полимера в растворе количество полимерных звеньев в клубке увеличивается, а количество воды, приходящееся на одну макромолекулу снижается, что приводит к уменьшению разницы между эффективными объемами макромолекул в водных и солевых растворах. Кроме того, при увеличении содержания макромолекул в растворе возрастает вероятность гидрофобных ассоциаций неполярных фрагментов в макромолекулах полимеров [3; 4], что также способствует глобулизации макромолекул.

Результаты исследования влияния природы однозарядных катионов калия и натрия на поведение макромолекул полимеров в растворах хлоридов калия и натрия с концентрацией соли 3,4 моль/л, при которой, как ранее отмечалось, полиэлектролитный эффект в растворе подавлен, показали (табл. 2), что для всех исследованных полимеров эффективный объем в растворе хлорида натрия выше по сравнению с раствором хлорида калия той же концентрации.

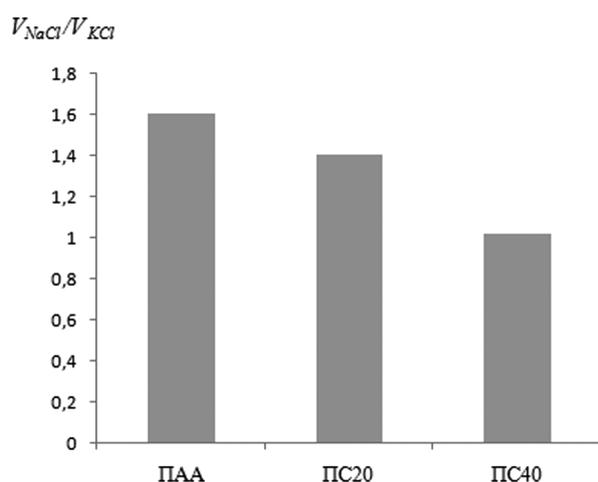


Рис. 2. Изменение эффективного объема макромолекул полимеров в зависимости от состава растворителя (3,4 моль/л NaCl и KCl) и количества ионогенных групп  
Fig. 2. Polymer macromolecule effective volume change in depending on solvent composition (3.4 mol/l NaCl and KCl) and amount of ionic groups

Полученные данные можно объяснить различным размером и состоянием гидратных оболочек ионов калия и натрия в растворе. Катионы натрия и калия имеют различные значения ионного радиуса 0,098 и 0,148 нм соответственно, при этом размер положительно гидратированных катионов натрия в 1,2 раза выше по сравнению с отрицательно гидратированным ионом калия (0,359 и 0,304 нм соответственно) [13]. Плотность заряда уменьшается с увеличением размера гидратированного катиона, следовательно, в случае натрия она ниже. Можно предположить, что макромолекулы, использующие для растворения гидратные оболочки иона натрия, способны больше развернуться в растворе, чем в случае калия, что обуславливает более высокие значения эффективного объема исследованных полимеров в растворе NaCl.

Влияние природы катиона на эффективный объем макромолекул уменьшается с ростом количества анионных групп. Как следует из рис. 2, при концентрации полимера в растворе 0,25 г/дл для  $PC_{40}$  значения эффективного объема макромолекул в растворах хлорида калия и натрия близки. Более высокие значения  $V_{эфф}$  макромолекул неионогенного полиакриламида по сравнению с ионогенными сополимерами обусловлены увеличением доли неполярных групп и их гидрофобными взаимодействиями.

Результаты выполненных исследований показали, что реологические свойства акриламидных полимеров зависят как от содержания ионогенных групп, так и от природы растворителя. Существенным фактором, определяющим динамические характеристики солевых растворов акриламидных (со)полимеров, влияющим как на положение области кроссовера, так и на концентрацию образования флуктуационной сетки зацеплений, является электростатическое отталкивание между ионогенными группами и гидрофобная ассоциация неполярных фрагментов макромолекул. Природа катиона соли оказывает заметное влияние на конформацию макромолекул: положительная гидратация ионов натрия способствует образованию более рыхлых и развернутых макромолекулярных клубков, а отрицательно гидратированные ионы калия усиливают гидрофобные взаимодействия неполярных групп.

**Заключение.** Экспериментально установлено, что в солевых растворах (хлорид калия, 0,07 моль/л) в ряду акриламидных полимеров увеличение содержания ионогенных групп в 2 и в 4 раза приводит к понижению концентрации кроссовера в 2,2 и в 3,5 раза соответственно. Для анионных сополимеров акриламида определена область неперекрывающихся клубков между концентрацией кроссовера и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений и показано, что в растворе хлорида калия 3,4 моль/л эта область практически исчезает, т. е. изменение механизма массопереноса происходит вблизи концентрации кроссовера, как и в солевом растворе неионогенного полиакриламида. Эффективный объем макромолекул полимеров выше в солевом растворе (3,4 моль/л) хлорида натрия, чем хлорида калия, для полиэлектролитов выше, чем для неионогенного полимера, и возрастает с увеличением количества ионогенных групп в макромолекулах полиэлектролитов.

#### Список использованных источников

1. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
2. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
3. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: Химия, 2007. – 528 с.
4. Особенности реологического поведения водных растворов поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорида / А. П. Орленева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1998. – Т. 40, № 7. – С. 1170–1185.
5. Сядук, Г. В. Реологические свойства водных растворов сверхвысокомолекулярного полиакриламида / Г. В. Сядук, Е. А. Литманович // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. X, Ч. 1. – С. 184–186.
6. Бутырская, Е. В. Сравнительный анализ гидратных оболочек катионов лития и калия / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2004. – № 2. – С. 25–27.
7. Воробьева, Е. В. Адсорбция полиакриламида и его ионогенных сополимеров на каолине из солевых растворов / Е. В. Воробьева, В. С. Солдатов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2012. – Т. 56, № 1. – С. 87–92.
8. The hydrodynamic radii of macromolecules and their effects on red blood cell aggregation / J. K. Armstrong [et al.] // Biophysical J. – 2004. – Vol. 87, N 6. – P. 4259–4270. doi.org/10.1529/biophysj.104.047746
9. Гросберг, А. Ю. Физика в мире полимеров / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. – М.: Наука, 1989. – 208 с.
10. Де Жен, П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. де Жен. – М.: Мир, 1982. – 368 с.
11. Dynamic behavior of  $\Theta$  solutions of polystyrene investigated by dynamic light scattering / N. Tako [et al.] // Macromolecules. – 1990. – Vol. 23, N 4. – P. 1165–1174. doi.org/10.1021/ma00206a040
12. Шуляк, И. В. Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова, А. М. Семенченко // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 485–488.
13. Нефедов, В. Г. Феноменологическое изучение вязкости и плотности растворов гидроксидов щелочных металлов / В. Г. Нефедов, А. Г. Атапин, Д. А. Головки // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 78. – С. 27–33.

#### References

1. Semchikov Yu. D. *High molecular weight compounds*. Moscow, Academy Publ., 2003. 368 p. (in Russian)
2. Tager A. A. *Physics-chemistry of polymers*. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2007. 573 p. (in Russian)

3. Holmberg K., Iensson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Moscow, Chemistry Publ., 2007. 528 p. (in Russian)
4. Orleneva A. P., Korolev B. A., Litmanovich A. A., Zaharova Yu. A., Kasaikin V. A., Kulichikhin V. G. Features of rheological behavior of aqueous poly-N,N-dimethyldiallylammonium chloride solutions. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science, Series A Physics*, 1998, vol. 40, no 7, pp. 1179–1185 (in Russian).
5. Syaduk G. V., Litmanovich E. A. Rheological properties of aqueous solutions of ultra high molecular weight polyacrylamide. *Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem* [Structure and dynamics of molecular systems], 2003, iss. X, p. 1, pp. 184–186 (in Russian).
6. Butyrskaya E. V., Shaposhnic W. A., Butyrskii A. M. The comparative analysis of lithium and potassium hydraten shells structures. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya = Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2004, no. 2, pp. 25–27 (in Russian).
7. Vorobieva E. V., Soldatov V. S. Adsorption of polyacrylamide and its ionogen copolymers on kaolin from salt solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2012, vol. 56, no. 1, pp. 87–92 (in Russian).
8. Armstrong J. K., Wenby R. B., Meiselman H. J., Fisher T. C. The hydrodynamic radii of macromolecules and their effects on red blood cell aggregation. *Biophysical Journal*, 2004, vol. 87, no. 6, pp. 4259–4270. doi.org/10.1529/biophysj.104.047746
9. Grosberg A. Yu., Hohlov A. R. *Physics in the word of polymers*. Moscow, Nauka Publ., 1989. 208 p. (in Russian).
10. De Zhen P. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, 1979. 324 p.
11. Tako N., Brown W., Johnsen M., Stepanek P. Dynamic behavior of  $\Theta$  solutions of polystyrene investigated by dynamic light scattering. *Macromolecules*, 1990, vol. 23, no. 4, pp. 1165–1174. doi.org/10.1021/ma00206a040
12. Shulyak I. V., Grushova E. I., Semenchenko A. M. Rheological properties of aqueous solutions of polyethylene glycols with various molecular weights. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 3, pp. 419–422. doi.org/10.1134/s0036024411030265
13. Nefedov V. G., Atapin A. G. Phenomenological research of viscosity and density of hydroxide alkaline metal solutions. *Vostochno-evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii = Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, no. 78, pp. 27–33 (in Russian).

### Информация об авторах

*Давлуд Дарья Николаевна* – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: davlud.d@tut.by.

*Воробьева Елена Викторовна* – д-р хим. наук, доцент, заведующая лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by.

*Лаевская Елена Васильевна* – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: layeuskaya@gmail.com.

*Крутько Николай Павлович* – академик, д-р хим. наук, профессор, генеральный директор. Государственное научно-производственное объединение «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by.

*Воробьев Павел Дмитриевич* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by.

*Чередниченко Денис Викторович* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko\_dv@tut.by.

### Information about the authors

*Davlyud Daria Nikolaevna* – Junior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: davlud.d@tut.by.

*Vorobieva Elena Viktorovna* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by.

*Layeuskaya Elena Vasilevna* – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: layeuskaya@gmail.com.

*Krutko Nikolay Pavlovich* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, General director. State Research and Production Association “Chemical Products and Technologies” (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by.

*Vorobiev Pavel Dmitrievich* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pdvc@tut.by.

*Cherednichenko Denis Viktorovich* – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko\_dv@tut.by.

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 547.788 + 547.853 + 547.1'13

Поступило в редакцию 22.03.2017

Received 22.03.2017

Член-корреспондент В. И. Поткин<sup>1</sup>, А. В. Клецков<sup>1</sup>, С. К. Петкевич<sup>1</sup>, И. А. Колесник<sup>1</sup>,  
Ф. И. Зубков<sup>2</sup>, Е. А. Квятковская<sup>2</sup>, К. К. Борисова<sup>2</sup>, А. В. Попов<sup>3</sup>, И. Б. Розенцвейг<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>3</sup>Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
Иркутск, Россия

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИНА НА ОСНОВЕ (E)-3-(4,5-ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛ-3-ИЛ)-1-ФЕРРОЦЕНИЛПРОП-2-ЕН-1-ОНА

**Аннотация.** Конденсацией ацетилферроцена с 4,5-дихлоризоэтиазол-3-карбальдегидом синтезирован 3-(4,5-дихлоризоэтиазол-3-ил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-он. Реакция полученного изоэтиазолилферроценилкетона с гуанидином приводила к аминозамещенному ферроценилизотиазолилпиримидину. Взаимодействие изоэтиазолилферроценилкетона с тиомочевинной протекало путем гетероциклизации с образованием ферроценилизотиазолил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тиона. Полученные гибридные азагетероциклические производные ферроцена представляют интерес для биотестирования в качестве противоопухолевых агентов.

**Ключевые слова:** ферроцен, изоэтиазол, пиримидин, кетоны, конденсация, гетероциклизация

**Для цитирования:** Синтез функционально замещенных производных пиримидина на основе (E)-3-(4,5-дихлоризоэтиазол-3-ил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-она / В. И. Поткин [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 77–82.

Corresponding Member Vladimir I. Potkin<sup>1</sup>, Alexej V. Kletskov<sup>1</sup>, Sergej K. Petkevich<sup>1</sup>, Iryna A. Kolesnik<sup>1</sup>,  
Fedor I. Zubkov, Elizaveta A. Kvyatkovskaya<sup>2</sup>, Kseniya K. Borisova<sup>2</sup>, Alexandr V. Popov<sup>3</sup>, Igor B. Rozentsveig<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

<sup>3</sup>A. E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

## SYNTHESIS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED PYRIMIDINE DERIVATIVES BASED ON (E)-3-(4,5-DICHLOROISOTHIAZOL-3-YL)-1-FERROCENYLPROP-2-EN-1-ONE

**Abstract.** 3-(4,5-Dichloroisothiazol-3-yl)-1-ferrocenylprop-2-en-1-one was synthesized by condensation of acetyl ferrocene with 4,5-dichloroisothiazole-3-carbaldehyde. The reaction of isothiazolylferrocenyl ketone obtained with guanidine resulted in amino substituted ferrocenylisothiazolyl pyrimidine. The interaction of isothiazolylferrocenyl ketone with thiourea proceeded by heterocyclization, leading to the formation of ferrocenylisothiazolyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-thione. Hybrid derivatives of azaheterocycles and ferrocene are of interest for biotesting as antitumor agents.

**Keywords:** ferrocene, isothiazole, pyrimidine, ketones, condensation, heterocyclization

**For citation:** Potkin V. I., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Kolesnik I. A., Zubkov F. I., Kvyatkovskaya E. A., Borisova K. K., Popov A. V., Rozentsveig I. B. Synthesis of functionally substituted pyrimidine derivatives based on the (E)-3-(4,5-dichloroisothiazol-3-yl)-1-ferrocenylprop-2-en-1-one. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 77–82 (in Russian).

Пиримидиновый гетероцикл является структурным фрагментом большого числа биогенных молекул, играющих исключительно важную роль в функционировании живых систем и входящих в состав нуклеотидов, ДНК, РНК, витаминов группы В, коферментов и других природных субстанций. Исследования в области химии и биохимии пиримидинов интенсивно ведутся уже почти 150 лет, но интерес к этим соединениям не ослабевает. Достигнутые успехи охватывают как нетривиальные химические превращения (N–C, N–N рециклизации, перегруппировки и скелетные перестройки гетероцикла), так и создание различных биоактивных субстанций, включая высокоэффективные противоопухолевые средства фторурацил, фторафур, метотрексат, иматиниб (гливек) [1–3].

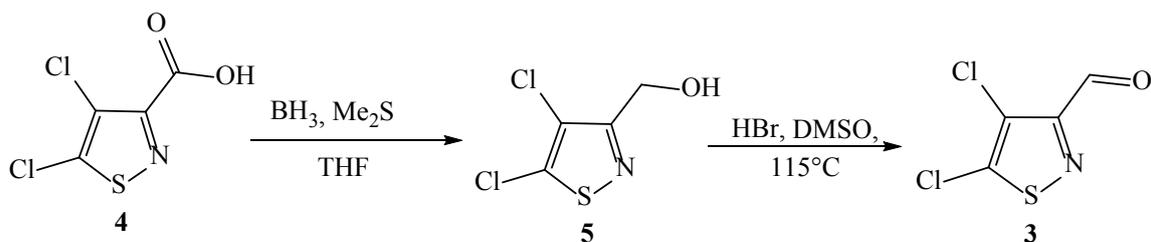
В последние 10–15 лет особо интенсивные исследования проводятся в направлении разработки ингибиторов киназ, регулирующих развитие опухолей, что позволяет исключительно адресно и с высокой эффективностью осуществлять химиотерапию [4]. Вместе с тем отмечаются случаи

снижения эффективности такого рода терапии, что объясняется возникающей резистентностью к этим препаратам в связи с мутацией целевых объектов, а также полиморфизмом живых организмов. Одним из решений проблемы является конструирование гибридных молекул, включающих ингибиторы разных типов, в частности, гетероциклических производных ферроцена.

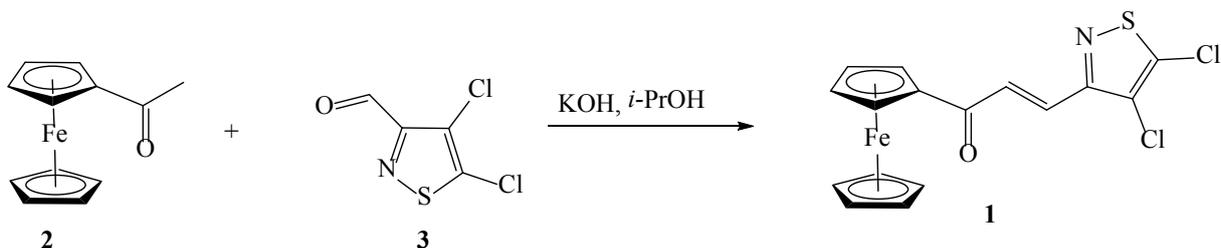
Известно, что производные ферроцена, содержащие азотистые гетероциклы в молекуле, например, ферроценилалкилазолы, обладают противоопухолевой активностью в сочетании с низкой токсичностью [5–7]. Недавно нами было показано, что некоторые функционально замещенные изотиазолы (представители 1,2-азолов) наряду с противоопухолевым действием способны проявлять синергический эффект в композициях с цитостатиками, что позволяет существенно снизить их дозу и токсическое действие на пациента [8–10].

Цель данной работы заключалась в получении производных ферроценового ряда, содержащих изотиазольный и пиримидиновый гетероцикл, что делает их перспективными объектами для биотестирования.

Удобными исходными соединениями для конструирования гетероциклических систем являются  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны [11; 12]. С учетом этого, нами вначале был получен 3-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-он **1** путем конденсации ацетилферроцена **2** с 4,5-дихлоризотиазол-3-карбальдегидом **3**, метод синтеза которого на основе 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты **4** нами недавно был оптимизирован и включает восстановление исходной кислоты **4** диметилсульфидным комплексом борана и окисление образующегося спирта **5** системой HBr/DMSO при 115 °C [13].



Реакцию конденсации ацетилферроцена **2** с карбальдегидом **3** проводили в атмосфере аргона в среде изопропилового спирта в присутствии KOH, использовали небольшой избыток альдегида и щелочи по отношению к ацетилферроцену **2**. При использовании изопропилового спирта, как было установлено в ходе экспериментов, удается избежать конкурирующих реакций по атому хлора в положении **5** гетероцикла, протекающих в щелочной среде в этаноле и метаноле. При комнатной температуре процесс заканчивался за 4 ч, выход кетона **1** составлял 53 %.



Состав и строение полученного дихлоризотиазолил-ферроценилпропенона **1** установлены с помощью данных элементного анализа, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров. В ИК спектре колебаниям C=O связи соответствует интенсивная полоса поглощения при 1658  $\text{cm}^{-1}$ , колебания C=C связей характеризуют полосы в интервале 1492–1602  $\text{cm}^{-1}$ . Наличие винильной группы подтверждают две пары дублетов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в области 7,60 и 7,76 м. д., вицинальные константы которых составляют 15,5 Гц, что свидетельствует о *E*-конфигурации винильного фрагмента молекулы **1**.

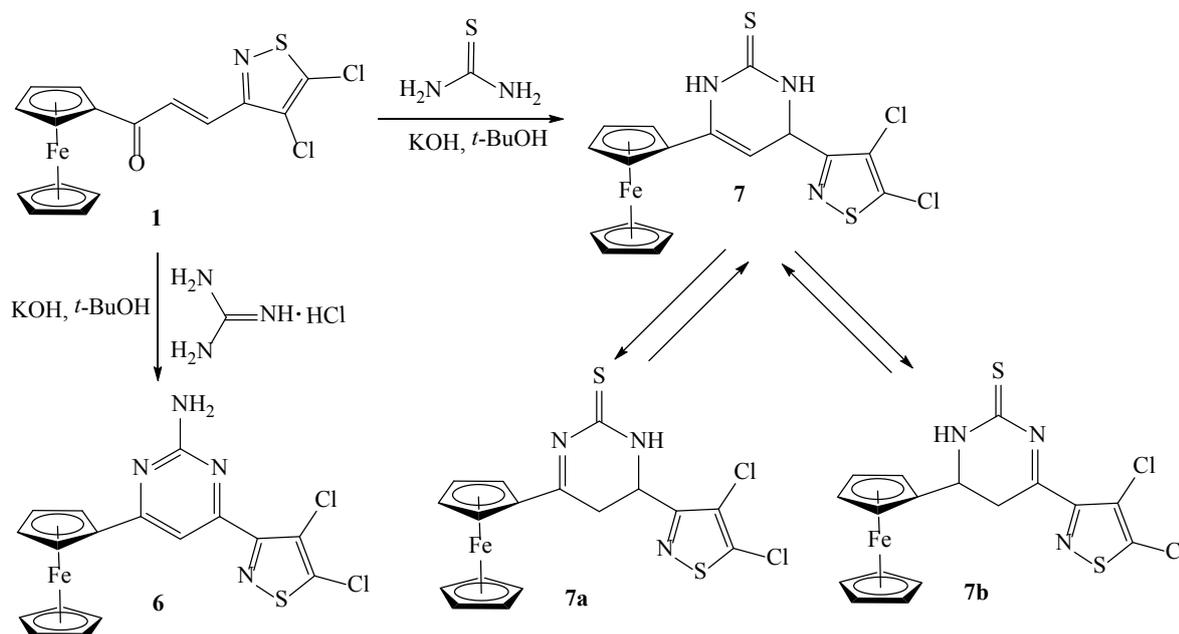
Полученный дихлоризотиазолилферроценилпропенон **1** является представителем  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов и использован нами для получения производных пиримидина. Известны подходы к синтезу пиримидинов путем реакций арил- и гетарилкетонс с гуанидином и тиомо-

чевиной [2; 14; 15]. Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных азолилферроценилкетонов эти превращения недавно нами были реализованы на примере изоксазолсодержащего гетероаналога кетона **1**, других сведений в литературе не имеется [16].

Для реакций (*E*)-3-(4,5-изотиазол-3-ил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-она **1** с гуанидином и тиомочевинной мы оптимизировали методики, разработанные применительно к изоксазолному аналогу [16], что вызвано возможностью протекания конкурирующих реакций нуклеофильного замещения атома хлора в положении **5** изотиазольного гетероцикла.

Так, в реакции с гуанидином применяли подход, основанный на использовании *tert*-бутилата калия, взятого в несколько меньшем избытке по сравнению с методикой для изоксазолилферроценилпропена. В результате был получен с выходом 56 % 6-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-4-ферроценилпиримидин-2-амин **6**. Следует отметить, что известны примеры конденсации кетонов в пиримидиновую систему по реакции с гуанидином как с использованием окислителя  $H_2O_2$ , так и без него [2; 14; 17]. В нашем случае гетероциклизация протекала без добавления окислителя.

Реакцию дихлоризотиазолилферроценилкетона **1** с тиомочевинной проводили также в *tert*-бутаноле, а не в этаноле, как в случае изоксазолилферроценилкетона, и использовали КОН в мольном отношении 33 % от кетона и 10 % от тиомочевинной. В среде этанола процесс проходил неизбирательно с полным осмолением реакционной смеси. Установлено, что наряду с ожидаемым 4-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-6-ферроценил-3,4-дигидропиримидин-2(1*H*)-тионом **7**, в ходе реакции образуются изомерные дигидропиримидинтионы **7a** и **7b**, что подтверждается присутствием в ЯМР спектрах продуктов сигналов  $CH_2$  фрагментов с  $\delta$  3,17 и 3,28 м. д. для ЯМР  $^1H$  и 26,34 и 36,06 м. д. для ЯМР  $^{13}C$ . По данным ЯМР спектров, соотношение продуктов **7** : **7a** : **7b** в реакционной смеси составляет ~ 2 : 1 : 1. Основной дигидропиримидинтион **7** был выделен и очищен хроматографированием на колонке с силикагелем, его выход составил 35 %.



Синтезированные соединения **6**, **7** были идентифицированы на основании данных ИК, ЯМР  $^1H$  спектров и элементного анализа. В связи с их крайне низкой растворимостью в органических растворителях записать спектр ЯМР  $^{13}C$  для аминопиримидина **6** не удалось, а в спектре ЯМР  $^{13}C$  дигидропиримидинтиона **7** идентифицированы только наиболее интенсивные сигналы, относящиеся к водородсодержащим группировкам. В ИК спектрах веществ **6**, **7** присутствуют полосы поглощения как свободных, так и связанных аминогрупп в области 3250–3457  $cm^{-1}$ . Колебания  $C=C$  и  $C=N$  связей проявляются в виде группы полос в интервале 1490–1671  $cm^{-1}$ . В спектрах ЯМР  $^1H$  веществ **6**, **7** циклопентадиенильные фрагменты характеризуют уширенные синглеты с  $\delta$  4,10 и 4,82 м. д., группы  $=CH$  пиримидинового гетероцикла – сигналы при 7,18 м. д. для **6** и 5,03 м. д. для **7**. Экзоциклической группе  $NH_2$  пиримидина **6** соответствует уширенный син-

глет с  $\delta$  6,73 м. д., группам NH гетероцикла пиримидинтиона 7 – два однопротонных уширенных синглета с  $\delta$  7,63 и 7,68 м. д.

Таким образом, нами получены гибридные труднодоступные азагетероциклические производные ферроцена, которые представляют интерес для биотестирования в качестве противоопухолевых агентов.

**Экспериментальная часть.** ИК спектры соединений записаны на ИК фурье-спектрофотометре Protégé-460 в KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сняты на спектрометре Avance-500 Bruker в  $\text{CDCl}_3$  (соединение 1) и  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (вещества 6, 7). Химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов дейтерированных растворителей [ $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$  7,26,  $\delta_{\text{C}}$  77,2 м. д.;  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  2,50 м. д.].

**Синтез (E)-3-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-она 1.** В 20 мл изопропилового спирта растворяли 0,20 г (0,88 ммоль) ацетилферроцена 2, 0,19 г (1,05 ммоль) дихлоризотиазолил-3-карбальдегида 3, 0,10 г (0,26 ммоль) KOH и перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона до исчезновения ацетилферроцена 2 и альдегида 3 (контроль ТСХ, петролейный эфир : этилацетат = 9 : 1). По окончании реакции в реакционную смесь добавляли несколько капель ледяной уксусной кислоты и выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили над хлоридом кальция и перекристаллизовывали из гексана. Выход 53 %, т. пл. 181–182 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3103, 2923, 2853, 1658, 1602, 1492, 1455, 1406, 1455, 1406, 1389, 1372, 1357, 1273, 1105, 1071, 1025, 996, 969, 851, 818, 616, 501, 486. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4,22 с ( $5\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4,64 с ( $2\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 4,92 с ( $2\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7,60 д (1H, =CH,  $J$  15,5 Гц), 7,76 д (1H, =CH,  $J$  15,5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ , м. д.: 70,09 ( $2\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 70,44 ( $5\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 73,56 ( $2\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 128,72 (=CH), 129,34 (=CH), 80,44, 124,90, 148,77, 160,41 ( $4\text{C}_{\text{четв}}$ ), 192,34 (C=O). Найдено, %: C 49,25; H 3,09; Cl 17,87; Fe 14,45; N 3,62; S 8,05.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{FeNOS}$ . Вычислено, %: C 49,02; H 2,83; Cl 18,08; Fe 14,24; N 3,57; S 8,18. M 392,08.

**6-(4,5-Дихлоризотиазол-3-ил)-4-ферроценилпиримидин-2-амин 6.** К смеси 0,15 г (0,38 ммоль) ферроценилизотиазолилкетона 1 и 0,16 г (1,68 ммоль) гидрохлорида гуанидина в *трет*-бутаноле добавляли 0,135 г (1,41 ммоль) *трет*-бутилата калия и кипятили с обратным холодильником 4 ч. Далее реакционную смесь выливали в холодную воду и перемешивали 10 мин. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, хлористым метиленом и сушили в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Получали 0,11 г аминопиримидина 6. Выход 56 %, т. пл. 222–224 °С (с разл.). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3457, 3303, 3250, 3093, 2921, 2856, 1671, 1655, 1599, 1568, 1498, 1455, 1406, 1396, 1374, 1314, 1294, 1277, 1255, 1244, 1107, 1091, 1028, 999, 991, 872, 823, 488, 483, 460. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4,10 с ( $5\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 4,16 уш. с ( $4\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6,73 уш. с ( $2\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ), 7,18 с (1H, =CH). Найдено, %: C 47,62; H 3,11; Cl 16,68; Fe 13,22; N 13,09; S 7,61.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{FeN}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 47,36; H 2,81; Cl 16,45; Fe 12,95; N 13,00; S 7,44. M 431,12.

**4-(4,5-Дихлоризотиазол-3-ил)-6-ферроценил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тион 7.** К смеси 1,0 г (2,55 ммоль) ферроценилизотиазолилкетона 1 и 0,65 г (8,55 ммоль) тиомочевины в 50 мл *трет*-бутанола добавляли 0,05 г (0,85 ммоль) гидроксида калия, после чего кипятили с обратным холодильником 12 ч, выливали в холодную воду, обрабатывали 0,1 н HCl до pH 7. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе, после чего растворяли в хлористом метиле, очищали флеш-хроматографией и хроматографировали на колонке с силикагелем (100/160  $\mu$ ), элюент петролейный эфир : этилацетат = 9 : 1. Получали 0,4 г 4-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-6-ферроценил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тиона 7. Выход 35 %, т. пл. 60–61 °С. ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3440, 3270, 3086, 2954, 2922, 2853, 1660, 1607, 1567, 1539, 1567, 1539, 1519, 1490, 1481, 1453, 1410, 1386, 1376, 1355, 1344, 1293, 1259, 1186, 1106, 1073, 1026, 1000, 966, 820, 495, 482. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 4,18 м (1H, CH), 4,21 с ( $5\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 4,51 с ( $2\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 4,82 с ( $2\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 5,03 м (1H, =CH), 7,63 уш. с (1H, NH), 7,68 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ , м. д.: 69,44 (CH), 70,15 ( $5\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 70,38 ( $2\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 72,44 ( $2\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 111,37 (=CH). Найдено, %: C 45,71; H 3,15; Cl 15,63; Fe 12,62; N 9,38; S 14,45.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{FeN}_3\text{S}_2$ . Вычислено, %: C 45,36; H 2,91; Cl 15,75; Fe 12,41; N 9,33; S 14,24. M 450,18.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X15CO-006) и Сибирского отделения Российской академии наук (грант № 4).

**Acknowledgements.** The present work has been financially supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Grant X15CO-006) and the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Grant no. 4).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Синтез и применение производных 2-аминопиримидина в качестве ключевых интермедиатов химического синтеза биомолекул / Е. В. Королева [и др.] // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – С. 720–747.
2. Gouhar, R. S. Novel Series of Substituted Heterocycles derived from  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones for Anticancer Evaluation / R. S. Gouhar, M. Youns // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. – 2014. – Vol. 5, N 2. – P. 680–692.
3. Al-Issa, S. A. Synthesis and anticancer activity of some fused pyrimidines and related heterocycles / S. A. Al-Issa // Saudi Pharm. J. – 2013. – Vol. 21, N 3. – P. 305–316. doi.org/10.1016/j.jsps.2012.09.002
4. Huggins, D. J. Rational Approaches to Improving Selectivity in Drug Design / D. J. Huggins, W. Sherman, B. Tidor // J. Med. Chem. – 2012. – Vol. 55, N 4. – P. 1424–1444. doi.org/10.1021/jm2010332
5. Synthesis, structure and redox potentials of biologically active ferrocenylalkyl azoles / L. V. Snegur [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2004. – Vol. 689, N 15. – P. 2473–2479. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.05.001
6. Antitumor effects of binuclear ferrocene derivatives / L. V. Popova [et al.] // Appl. Organomet. Chem. – 1993. – Vol. 7, N 2. – P. 85–94. doi.org/10.1002/aoc.590070203
7. Van Staveren, D. R. Bioorganometallic Chemistry of Ferrocene / D. R. Van Staveren, R. Metzler-Nolte // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, N 12. – P. 5931–5986. doi.org/10.1021/cr0101510
8. Cytotoxic Effects of Chemotherapeutic Drugs and Heterocyclic Compounds at Application on the Cells of Primary Culture of Neuroepithelium Tumors / V. A. Kulchitsky [et al.] // Med. Chem. – 2012. – Vol. 8, N 1. – P. 22–32. doi.org/10.2174/157340612799278298
9. Синтез изоксазол- и изотиазолкарбамидов, проявляющих противоопухолевую активность / В. И. Поткин [и др.] // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, вып. 11. – С. 1680–1688.
10. Synthesis of water soluble isoxazol-3-yl(isothiazol-3-yl) carboxamides and ureas containing amino acid residues – potential anticancer agents / V. I. Potkin [et al.] // Heterocyclic Letters. – 2015. – Vol. 1, N 1. – P. 11–19.
11. Chebanov, V. A. Dihydroazines based on  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones reactions / V. A. Chebanov, S. M. Desenko // Curr. Org. Chem. – 2006. – Vol. 10, N 3 – P. 297–317. doi.org/10.2174/138527206775473904
12. Кабердин, Р. В. Синтез и свойства хлорвинилкетонеров / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин, С. К. Петкевич // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 2. – С. 100–120.
13. Синтез функционально замещенных гидроксипроизводных изоксазолов и изотиазолов / В. И. Поткин [и др.] // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, вып. 10. – С. 1543–1553.
14. Solution-phase parallel synthesis of 4,6-diaryl-pyrimidine-2-ylamines and 2-amino-5,5-disubstituted-3,5-dihydroimidazol-4-ones via a rearrangement / L. Varga [et al.] // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59, N 5. – P. 655–662. doi.org/10.1016/s0040-4020(02)01560-0
15. Взаимодействие полифторхалконов с гуанидином / Е. А. Бородина [и др.] // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, вып. 12. – С. 1778–1785.
16. Новые производные 4,5-дигидро-1Н-пиразола, 4,5-дигидроизоксазола и пиримидина на основе (Е)-3-[5-(4-метилфенил)изоксазол-3-ил]-1-ферроценилпроп-2-ен-1-она / В. И. Поткин [и др.] // ЖОрХ. – 2017. – Т. 53, вып. 2. – С. 246–250.
17. Synthesis, crystal structures, electrochemistry and nonlinear optical properties of a novel (D–A–D) biferrocenyl derivative: 2-Amino-4,6-diferrocenylpyrimidine / Zou Yan [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2012. – Vol. 720. – P. 66–72. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.08.036

## References

1. Koroleva E. V., Gusak K. N., Ignatovich Zh. V. Synthesis and applications of 2-aminopyrimidine derivatives as key intermediates in chemical synthesis of biomolecules. *Russian Chemical Reviews*, 2010, vol. 79, no. 8, pp. 655–681. doi.org/10.1070/rc2010v079n08abeh004116
2. Gouhar R. S., Youns M. Novel Series of Substituted Heterocycles derived from  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones for Anticancer Evaluation. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 680–692.
3. Al-Issa S. A. Synthesis and anticancer activity of some fused pyrimidines and related heterocycles. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2013, vol. 21, no. 3, pp. 305–316. doi.org/10.1016/j.jsps.2012.09.002
4. Huggins D. J., Sherman W., Tidor B. Rational Approaches to Improving Selectivity in Drug Design. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2012, vol. 55, no. 4, pp. 1424–1444. doi.org/10.1021/jm2010332
5. Snegur L. V., Simenel A. A., Nekrasov Yu. S., Morozova E. A., Starikova Z. A., Peregodova S. M., Kuzmenko Yu. V., Babin V. N., Ostrovskaya L. A., Bluchterova N. V., Fomina M. M. Synthesis, structure and redox potentials of biologically active ferrocenylalkyl azoles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, vol. 689, no. 15, pp. 2473–2479. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.05.001
6. Popova L. V., Babin V. N., Belousov Yu. A., Nekrasov Yu. S., Snegireva A. E., Borodina N. P., Shaposhnikova G. M., Bychenko O. B., Raevskii P. M., Morozova N. M., Ilyina A. I., Shitkov K. G. Antitumor effects of binuclear ferrocene derivatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 1993, vol. 7, no. 2, pp. 85–94. doi.org/10.1002/aoc.590070203
7. Van Staveren D. R., Metzler-Nolte N. Bioorganometallic Chemistry of Ferrocene. *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, no. 12, pp. 5931–5986. doi.org/10.1021/cr0101510
8. Kulchitsky V. A., Potkin V. I., Zubenko Yu. S., Chernov A. N., Talabaev M. V., Demidchik Yu. E., Petkevich S. K., Kazbanov V. V., Gurinovich T. A., Roeva M. O., Grigoriev D. G., Kletskov A. V., Kalunov V. N. Cytotoxic Effects of Chemotherapeutic Drugs and Heterocyclic Compounds at Application on the Cells of Primary Culture of Neuroepithelium Tumors. *Medicinal Chemistry*, 2012, vol. 8, no. 1, pp. 22–32. doi.org/10.2174/157340612799278298

9. Potkin V. I., Petkevich S. K., Kletskov A. V., Zubenko Yu. S., Kurman P. V., Pashkevich S. G., Gurinovich T. A., Kulchitsky V. A. The synthesis of isoxazolyl- and isothiazolylcarbamides. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1667–1676. doi.org/10.1134/s1070428014110219
10. Potkin V. I., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Pashkevich S. G., Kazbanov V. V., Denisov A. A., Kulchitsky V. A. Synthesis of water soluble isoxazol-3-yl(isothiazol-3-yl) carboxamides and ureas containing amino acid residues – potential anticancer agents. *Heterocyclic Letters*, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 11–19.
11. Chebanov V. A., Desenko S. M. Dihydroazines based on  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones reactions. *Current Organic Chemistry*, 2006, vol. 10, no. 3, pp. 297–317. doi.org/10.2174/138527206775473904
12. Kabardin R. V., Potkin V. I., Petkevich S. K. Synthesis and properties of chlorovinyl ketones. *Vestsi Natsyonal'nei akademii navuk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk = Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series*, 2006, no. 2, pp. 100–120 (in Russian).
13. Potkin V. I., Petkevich S. K., Kletskov A. V., Dikusar E. A., Zubenko Yu. S., Zhukovskaya N. A., Kazbanov V. V., Pashkevich S. G. Synthesis of functionally substituted isoxazole and isothiazole derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol. 49, no. 10, pp. 1523–1533. doi.org/10.1134/s1070428013100205
14. Varga L., Nagy T., Kovessi I., Benet-Buchholz J., Dorman G., Urge L., Darvas F. Solution-phase parallel synthesis of 4,6-diaryl-pyrimidine-2-ylamines and 2-amino-5,5-disubstituted-3,5-dihydro-imidazol-4-ones via a rearrangement. *Tetraedron*, 2003, vol. 59, no. 5, pp. 655–662. doi.org/10.1016/s0040-4020(02)01560-0
15. Borodina E. A., Orlova N. A., Gatilov Yu. V., Sal'nikova O. I. Reaction of polyfluorinated chalcones with guanidine. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2015, vol. 51, no. 12, pp. 1745–1752. doi.org/10.1134/s1070428015120143
16. Potkin V. I., Petkevich S. K., Kletskov A. V., Kolesnik I. A., Zvereva T. D., Zhukovskaya N. A., Levkovskaya G. G., Rozentsveig I. B. New derivatives of 4,5-dihydro-1H-pyrazole, 4,5-dihydro-1,2-oxazole, and pyrimidine prepared proceeding from (E)-3-[5-(4-methylphenyl)-1,2-oxazol-3-yl]-1-ferrocenylprop-2-en-1-one. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol. 53, no. 2, pp. 240–245. doi.org/10.1134/s1070428017020178
17. Yan Zou, Qiong Zhang, A.M. Showkot Hossain, Sheng-Li Li, Jie-Ying Wu, Wei-Zai Ke, Bao-Kang Jin, Jia-Xiang Yang, Sheng-Yi Zhang, Yu-Peng Tian. Synthesis, crystal structures, electrochemistry and nonlinear optical properties of a novel (D–A–D) biferrocenyl derivative: 2-Amino-4,6-diferrocenylpyrimidine. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, vol. 720, pp. 66–72. doi.org/10.1016/j.jorgchem.2012.08.036

### Информация об авторах

*Поткин Владимир Иванович* – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, заведующий отделом. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by.

*Клецков Алексей Викторович* – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: avkletskov@gmail.com.

*Петкевич Сергей Константинович* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petkevich@ifoch.bas-net.by.

*Колесник Ирина Андреевна* – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irynakolesnik93@gmail.com.

*Зубков Федор Иванович* – канд. хим. наук, доцент. Российский университет дружбы народов (ул. Миклухо-Маклая, 6, 117198, Москва, Россия). E-mail: fzubkov@sci.pfu.edu.ru.

*Квятковская Елизавета Александровна* – Российский университет дружбы народов (ул. Миклухо-Маклая, 6, 117198, Москва, Россия). E-mail: liza\_kv3094@mail.ru.

*Борисова Ксения Константиновна* – лаборант. Российский университет дружбы народов (ул. Миклухо-Маклая, 6, 117198, Москва, Россия). E-mail: borisova\_ks67@mail.ru.

*Попов Александр Витальевич* – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия). E-mail: popov@iriioch.irk.ru.

*Розенцвейг Игорь Борисович* – д-р хим. наук, доцент, заместитель директора. Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия). E-mail: i\_roz@iriioch.irk.ru.

### Information about the authors

*Potkin Vladimir Ivanovich* – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by.

*Kletskov Alexej Viktorovich* – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: avkletskov@gmail.com.

*Petkevich Sergej Konstantinovich* – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petkevich@ifoch.bas-net.by.

*Kolesnik Iryna Andreevna* – Junior researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irynakolesnik93@gmail.com.

*Zubkov Fedor Ivanovich* – Ph. D. (Chemistry), Assistant Professor. Peoples' Friendship University of Russia (6, Miklukho Maclay Str., 117198, Moscow, Russia). E-mail: fzubkov@sci.pfu.edu.ru.

*Kvyatkovskaya Elizaveta Alexandrovna* – Peoples' Friendship University of Russia (6, Miklukho Maclay Str., 117198, Moscow, Russia). E-mail: liza\_kv3094@mail.ru.

*Borisova Kseniya Konstantinovna* – Assistant. Peoples' Friendship University of Russia (6, Miklukho Maclay Str., 117198, Moscow, Russia). E-mail: borisova\_ks67@mail.ru.

*Popov Alexandr Vitalevich* – Ph. D. (Chemistry), Researcher. A. E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (1, Favorski Str., 664033, Irkutsk, Russia). E-mail: popov@iriioch.irk.ru.

*Rozentsveig Igor Borisovich* – D. Sc. (Chemistry), Assistant Professor, Deputy Director. A. E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (1, Favorski Str., 664033, Irkutsk, Russia). E-mail: i\_roz@iriioch.irk.ru.

ISSN 1561-8323 (print)

**БИОЛОГИЯ**  
**BIOLOGY**

УДК 577.15+579.22

Поступило в редакцию 05.06.2017

Received 05.06.2017

**Л. И. Сапунова, академик А. Г. Лобанок, И. О. Тамкович, А. А. Костеневич***Институт микробиологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***СРАВНИТЕЛЬНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РОСТА ШТАММОВ  
*ARTHROBACTER SULFONIVORANS* И СИНТЕЗА  
ВНЕКЛЕТОЧНОЙ БЕТА-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ**

**Аннотация.** Представлены данные, характеризующие рост исходного БИМ В-2242 и адаптированного к лактозе БИМ В-499-Д штаммов бактерий *Arthrobacter sulfonivorans* и синтеза ими внеклеточной бета-галактозидазы. Установлено, что адаптированный штамм характеризуется более короткой, чем исходный штамм, лаг-фазой, раньше достигает максимальной удельной скорости роста ( $\mu_{\max} = 0,316\text{--}0,319 \text{ ч}^{-1}$ ) и стационарной фазы развития. Синтез внеклеточного фермента у обоих штаммов протекает в экспоненциальной фазе роста и достигает одинаковой максимальной удельной скорости ( $\epsilon_{\max} = 0,247\text{--}0,250 \text{ ед} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) со сдвигом, составляющим 6 ч. При этом штамм БИМ В-499-Д по уровню синтеза фермента в 1,6 раза превосходит штамм БИМ В-2242 при меньшей в 1,3 раза длительности процесса. Кинетические параметры роста ( $t\mu_{\max} = 6\text{--}9 \text{ ч}$ ) исследуемых штаммов и образования ими бета-галактозидазы ( $t\epsilon_{\max} = 18\text{--}24 \text{ ч}$ ) указывают на разобщенность процессов во времени не менее чем на 12–15 ч.

**Ключевые слова:** бактерии, *Arthrobacter sulfonivorans*, удельная скорость роста, внеклеточная бета-галактозидаза, удельная скорость синтеза фермента

**Для цитирования:** Сравнительная кинетическая характеристика роста штаммов *Arthrobacter sulfonivorans* и синтеза внеклеточной бета-галактозидазы / Л. И. Сапунова [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 83–88.

**Leonida I. Sapunova, Academician Anatoli G. Lobanok, Iryna A. Tamkovich, Aliaksandr A. Kastsianevich***Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***COMPARATIVE KINETIC CHARACTERISTIC OF THE *ARTHROBACTER SULFONIVORANS* STRAIN  
GROWTH AND THE EXTRACELLULAR BETA-GALACTOSIDASE SYNTHESIS**

**Abstract.** The data are presented on kinetic correlations of the growth of parent and lactose-adapted strains of bacteria *Arthrobacter sulfonivorans* and the production of extracellular beta-galactosidase. It was found that the adapted strain BIM B-499-D was distinguished by a shorter lag phase than the parent strain BIM B-2242 by a reduced period of reaching a maximum specific growth rate ( $\mu_{\max} = 0.316\text{--}0.319 \text{ h}^{-1}$ ) and a stationary phase of culture. Synthesis of extracellular enzyme in both strains occurred during the exponential growth phase and attained a peak specific rate ( $\epsilon_{\max} = 0.247\text{--}0.250 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) with a 6 h time interval. BIM B-499-D exceeds BIM B-2242 1.6 times in the level of enzyme biosynthesis and in the duration of the process – 1.3 times. The kinetic parameters of growth ( $t\mu_{\max} = 6\text{--}9 \text{ h}$ ) and beta-galactosidase production ( $t\epsilon_{\max} = 18\text{--}24 \text{ h}$ ) established for the examined strains indicate the disconnection of processes in time at least by 12–15 h.

**Keywords:** bacteria, *Arthrobacter sulfonivorans*, specific growth rate, extracellular beta-galactosidase, specific rate of enzyme synthesis

**For citation:** Sapunova L. I., Lobanok A. G., Tamkovich I. A., Kastsianevich A. A. Comparative kinetic characteristics of *Arthrobacter sulfonivorans* strains growth and extracellular beta-galactosidase synthesis. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 83–88 (in Russian).

**Введение.** Бета-галактозидаза (лактаза,  $\beta$ -галактозид-галактогидролаза, КФ 3.2.1.23) катализирует реакции трансгалактозилирования и гидролиза  $\beta$ -галактозидов, включая лактозу, в результате чего в первом случае образуются галактоолигосахариды, во втором – свободные моносахариды. Фермент востребован в пищевой, фармацевтической индустрии, медицинской диа-

гностике, в сенсорных и природоохранных технологиях, кормопроизводстве, что обуславливает непреходящий интерес исследователей к данному биокатализатору [1; 2].

Образование бета-галактозидазы широко распространено у микроорганизмов различной таксономической принадлежности [1], в том числе у представителей рода *Arthrobacter* [3]. Ранее в качестве высокоактивного продуцента фермента был отобран коллекционный штамм *Arthrobacter* sp. БИМ В-2242, который идентифицирован как *A. sulfonivorans* [4]. Методом его много-ступенчатой адаптивной селекции к лактозе получен новый штамм БИМ В-499-Д, на его основе разработан способ получения бета-галактозидазы.

Цель работы – исследование кинетических закономерностей роста исходного и адаптированного к лактозе штаммов бактерий *A. sulfonivorans* и синтеза ими бета-галактозидазы.

**Материалы и методы исследования.** Объектами исследования являлись штаммы БИМ В-2242 (исходный) и БИМ В-499-Д (адаптированный) бактерий *Arthrobacter sulfonivorans*, хранящиеся в Белорусской коллекции непатогенных микроорганизмов Института микробиологии НАН Беларуси.

В лабораторных условиях бактериальные культуры поддерживали при 4–6 °С методом периодических пересевов на пептонно-дрожжевой агар, содержащий (в %): лактозу – 10,0; пептон – 1,0; дрожжевой экстракт – 0,5;  $K_2HPO_4$  – 0,3;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  – 0,1; агар-агар – 2,0; pH 6,8.

Питательная среда для глубинного выращивания бактерий включала (в %): пептон – 1,0; дрожжевой экстракт – 0,5;  $K_2HP_4$  – 0,3;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  – 0,1; исходный pH – 6,8. Источником углеводного питания и индуктора синтеза бета-галактозидазы служила лактоза в количестве 1,5 % по весу.

В качестве инокулюма использовали суспензию клеток бактерий (3 об. %,  $OP_{540} = 0,2 \pm 0,01$ ), выращенных в жидкой среде вышеприведенного состава при 28–30 °С в течение 24 ч.

Глубинное культивирование бактерий проводили в ферментере LiFlus 100L (Южная Корея) объемом 100 л (коэффициент заполнения – 0,5, аэрация –  $1 \text{ л} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ , скорость перемешивания – 200 об. мешалки  $\cdot \text{мин}^{-1}$ ) при температуре 28–30 °С в течение 60 ч. Отбор проб проводили с периодичностью 1–3 ч.

Биомассу бактерий отделяли центрифугированием (10 °С, 15000g, 20 мин) с использованием центрифуги Sigma 3-18K (Sigma, Германия), трижды промывали 0,9 %-ным хлористым натрием, дистиллированной водой, 0,2 М Na-фосфатным буфером (pH 7,0) и дезинтегрировали. Для этого суспендированные в 0,2 М Na-фосфатном буфере (pH 7,0) клетки бактерий ( $OP_{540} = 0,6 \pm 0,01$ ) подвергали ультразвуковой обработке на диспергаторе УЗДН-2Т (ООО «НПП «Укрросприбор», Украина) в течение 2 мин (8 экспозиций по 15 с) при частоте излучения 22 кГц в ледяной бане, после чего перемешивали в течение 1 ч и центрифугировали (10 °С, 15000g, 20 мин).

В бесклеточных супернатантах культуральных жидкостей и гомогенатах клеток определяли активность бета-галактозидазы согласно [5]. За единицу активности принимали количество фермента, которое в условиях проведения реакции (40 °С, pH 7,0) за 1 мин катализирует образование 1 мкмоль *o*-нитрофенола из *o*-нитрофенил- $\beta$ -D-галактозида. Активность фермента выражали в условных единицах в расчете на 1 мл культуральной жидкости (ед  $\cdot \text{мл}^{-1}$ ) или на 1 мг белка (удельная активность, ед  $\cdot \text{мг}^{-1}$ ).

Величину накопления биомассы определяли из предварительно построенного графика, отражающего зависимость сухого веса бактерий от оптической плотности суспензии клеток ( $OP_{540}$ ), и выражали в мг сухой массы в 1 мл культуральной жидкости (мг  $\cdot \text{мл}^{-1}$ ).

Удельные скорости роста ( $\mu$ ,  $\text{ч}^{-1}$ ) и синтеза бета-галактозидазы ( $\varepsilon$ , ед  $\cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) вычисляли по формулам

$$\mu = dxdt^{-1}x^{-1}; \quad \varepsilon = dEdt^{-1}x^{-1},$$

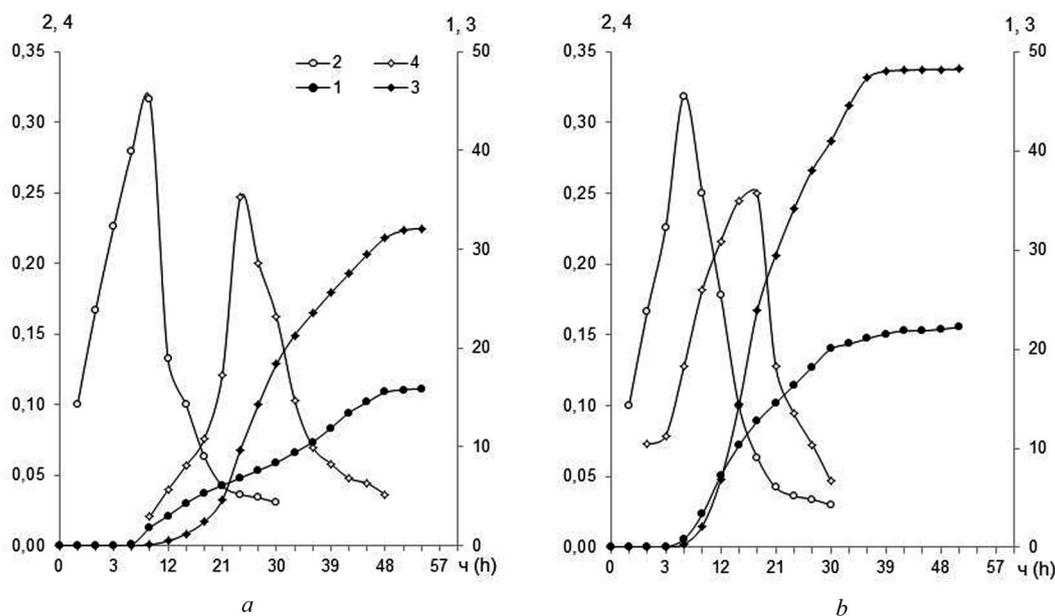
где  $x$  – биомасса (мг  $\cdot \text{мл}^{-1}$ );  $dx$  – прирост биомассы (мг  $\cdot \text{мл}^{-1}$ ) за единицу времени  $dt$  (ч);  $E$  – активность фермента (ед  $\cdot \text{мл}^{-1}$ );  $dE$  – прирост активности (ед  $\cdot \text{мл}^{-1}$ ) за единицу времени  $dt$  ( $\text{ч}^{-1}$ ) [6].

Количество белка определяли согласно [8], величину pH – потенциметрически.

Приведенные результаты представляют собой среднее значение данных 2–3 опытов, выполненных в трех повторностях. При статистической обработке результатов с использованием компьютерной программы из пакета Microsoft Office рассчитывали доверительный интервал среднего арифметического для уровня вероятности 0,05. Разность двух средних величин признавалась достоверной при отсутствии перекрывания их доверительных интервалов.

**Результаты и их обсуждение.** Известно, что эукариоты продуцируют как вне-, так и внутриклеточные бета-галактозидазы, тогда как прокариоты – преимущественно внутриклеточные [1]. Имеются, однако, единичные сообщения о секретируемых формах бета-галактозидазы у некоторых бактерий. Например, следовая (0,0036–0,1173 ед/мл) активность фермента, экспортируемого за пределы цитоплазматической мембраны (в периплазматическое пространство), выявляется у *Flavobacterium* sp. в поздней экспоненциальной фазе роста [9], а также у *Bifidobacterium adolescentis* МВ 239 при переходе в стационарную фазу роста [10]. Относительно высокая бета-галактозидазная активность (5–19 ед/мл или 1,2 ед/мг белка) обнаруживается в бесклеточном фильтрате 12-суточной глубинной культуры *Bacillus* sp. МТСС 3088 [11]. Во всех упомянутых выше случаях фермент рассматривается как экстрацеллюлярный, хотя его появление в культуральной жидкости обнаруживается только после завершения роста бактерий, сопряженного с началом автолитического разрушения их клеток.

На внеклеточную локализацию бета-галактозидазы у исследуемых нами штаммов бактерий *A. sulfonivorans* БИМ В-2242 (исходный) и БИМ В-499-Д (адаптированный) указывают данные, отражающие динамику роста культур и синтеза фермента в среде с лактозой в качестве единственного источника углеводного питания. Как видно из представленных графиков (рисунок), рост адаптированного к лактозе штамма характеризуется на 2–3 ч более короткой, чем у исходного штамма, лаг-фазой и более быстрым (на 12 ч, с 51 до 39 ч) наступлением стационарной фазы развития. Максимальный уровень накопления биомассы штаммами *A. sulfonivorans* БИМ В-2242 (15,53–15,77 мг/мл) и БИМ В-499-Д (21,05–21,51 мг/мл) отмечается на 51 и 39 ч их роста, соответственно. В эти сроки наблюдается и максимум продукции бета-галактозидазы, активность которой в бесклеточном фильтрате культуральной жидкости обоих штаммов регистрируется, начиная с 3–6 ч от начала их культивирования. Таким образом, адаптированный к лактозе штамм



Рост *A. sulfonivorans* БИМ В-2242 (a) и *A. sulfonivorans* БИМ В-499-Д (b) и синтез внеклеточной бета-галактозидазы: 1 – биомасса, мг · мл<sup>-1</sup>; 2 – удельная скорость роста, ч<sup>-1</sup>; 3 – активность бета-галактозидазы, ед · мл<sup>-1</sup>; 4 – удельная скорость синтеза бета-галактозидазы, ед · мг<sup>-1</sup> · ч<sup>-1</sup>

*A. sulfonivorans* БИМ В-2242 (a) и *A. sulfonivorans* БИМ В-499-Д (b) growth and extracellular beta-galactosidase synthesis: 1 – biomass, mg · ml<sup>-1</sup>; 2 – specific growth rate, h<sup>-1</sup>; 3 – beta-galactosidase activity, U · ml<sup>-1</sup>; 4 – specific rate of beta-galactosidase synthesis, U · mg<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>

БИМ В-499-Д обладает в 1,6 раза более высоким, чем исходный штамм БИМ В-2242, уровнем продукции фермента (48,0–48,22 ед/мл против 29,5–31,1 ед/мл) при меньшей в 1,3 раз длительности процесса.

Свидетельством того, что *A. sulfonivorans* БИМ В-2242 и БИМ В-499-Д продуцируют секретруемую бета-галактозидазу, являются также результаты оценки вне- и внутриклеточной активности фермента (таблица). Согласно полученным данным, активность бета-галактозидазы в клетках обеих культур постепенно повышается в течение первых 9–24 ч роста и далее остается на постоянном уровне, не превышающем 0,18–0,21 ед/мг белка. В то же время уровень накопления фермента, который обнаруживается в фильтрате культуральной жидкости у исходного штамма на 6 ч и у адаптированного к лактозе на 3 ч роста, увеличивается постоянно и достигает к концу ферментации величины соответственно 75,95–76,48 и 117,61–120,53 ед/мг белка. Таким образом, активность внеклеточной бета-галактозидазы у штаммов *A. sulfonivorans* БИМ В-2242 и БИМ В-499-Д соответственно в 403 и 574 раза выше, чем активность внутриклеточной, что бесспорно указывает на внеклеточную локализацию ферментного белка.

**Сравнительная характеристика активности внеклеточной и клеточносвязанной бета-галактозидазы в динамике роста *A. sulfonivorans* БИМ В-2242 и *A. sulfonivorans* БИМ В-499-Д**

**Comparative characteristics of extracellular and cell-bound beta-galactosidase activity of *A. sulfonivorans* БИМ В-2242 и *A. sulfonivorans* БИМ В-499-D in growth dynamics**

Штамм Strain	Длительность культивирования, ч Time of cultivation, h	Бета-галактозидаза, ед · мг <sup>-1</sup> белка Beta-galactosidase, U · mg <sup>-1</sup> of protein	
		внеклеточная extracellular	клеточносвязанная cell-bound
БИМ В-2242	3	0	0
	6	0,01	0,01
	9	0,96	0,03
	12	3,16	0,05
	24	42,26	0,12
	48	75,95	0,19
	60	76,48	0,19
БИМ В-499-Д	3	0,05	0,01
	6	2,71	0,04
	9	15,36	0,06
	12	40,12	0,09
	24	97,49	0,14
	48	120,53	0,21
	60	117,61	0,22

Анализ кинетических параметров, связывающих изменение активности ферментсинтезирующей системы с ее стабильностью и с удельной скоростью роста микроорганизмов [6], представляется целесообразным при выборе оптимальных условий ведения ферментационных процессов. Исследование синтеза вторичных метаболитов, в том числе ферментов, в динамике роста микробных культур позволило установить, что для многих из них характерен двухфазный процесс обмена веществ. В [12] обобщены данные, касающиеся разобщенности во времени (от 20 до 30 ч, в зависимости от источника углерода) процессов роста грибов *Aspergillus alliaceus* и *Penicillium digitatum* и образования ими внеклеточных пектингидролаз. Замедление в последнем случае скорости роста, обусловленное снижением температуры культивирования микромицета, ведет к возрастанию в 2–5 раз удельной скорости синтеза ферментов за счет увеличения стабильности мРНК. Концентрация специфических мРНК является также фактором, лимитирующим скорость синтеза альфа-амилазы, карбоксиметилцеллюлазы и полигалактуроназы у *Aspergillus niger*, карбоксиметилцеллюлазы – у *Penicillium variabile*. Обратной зависимостью от скорости роста характеризуется синтез целлюлазы у *Trichoderma lignorum*, альфа-амилазы, протеазы и рибонуклеазы – у *Bacillus amyloliquefaciens*, и эти процессы также разобщены во времени.

Сходная картина наблюдается и в случае бактерий *A. sulfonivorans*. Установлено, что достижение максимальной удельной скорости роста –  $\mu_{\max} = 0,316–0,319 \text{ ч}^{-1}$  у адаптированного к лактозе штамма БИМ В-499-Д имеет место на 3 ч раньше, чем у исходного штамма БИМ В-2242 (рисунок). Синтез бета-галактозидазы у обоих штаммов активно протекает в экспоненциальной фазе роста и достигает у них одинаковой максимальной удельной скорости ( $\epsilon_{\max} = 0,247–0,250 \text{ ед} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) с разрывом, составляющим 6 ч.

Выявленные кинетические параметры роста *A. sulfonivorans* БИМ В-2242 и БИМ В-499-Д и образования ими фермента свидетельствуют о разобщенности процессов во времени не менее чем на 12–15 ч ( $t_{\mu_{\max}} = 6–9 \text{ ч}$  и  $t_{\epsilon_{\max}} = 18–24 \text{ ч}$ ), что характерно для экстрацеллюлярных продуктов вторичного метаболизма. Так, максимумы удельных скоростей роста родительского и адаптированного к пероксиду водорода гриба *Penicillium piceum* и синтеза внеклеточной каталазы расходились между собой во времени, как и в случае *A. sulfonivorans*, на 15 ч [13]. Разобщение процессов роста исходного и мутантного штаммов *Penicillium funiculosum* и синтеза внеклеточной глюкозооксидазы достигало 26 ч [14], а роста дрожжей *Saccharomyces pastorianus* в среде с этанолом и продукции полигалактуроназы – 48 ч [15].

**Заключение.** Определены кинетические параметры роста исходного БИМ В-2242 и адаптированного к лактозе БИМ В-499-Д штаммов *A. sulfonivorans* и синтеза бета-галактозидазы, указывающие на двухфазность анализируемых процессов. Полученные результаты отражают общие закономерности, характерные для синтеза микроорганизмами вторичных метаболитов внеклеточной локализации. Дальнейшее исследование образования бета-галактозидазы в условиях, лимитирующих и/или стимулирующих рост, позволит регулировать процесс с целью повышения продуктивности адаптированного к лактозе штамма *A. sulfonivorans* БИМ В-499-Д.

#### Список использованных источников

1. Husain, Q.  $\beta$ -Galactosidases and their potential applications: a review / Q. Husain // Crit. Rev. Biotechnol. – 2010. – Vol. 30, N 1. – P. 41–62. doi.org/10.3109/07388550903330497
2. Anisha, G. S.  $\beta$ -Galactosidases / G. S. Anisha // Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Production, Isolation and Purification of Industrial Products / ed. A. Pandey, S. Negi, C. R. Soccol. – Elsevier Publ., 2017. – P. 395–421.
3. Kastsianevich, A. A. Beta-galactosidases of *Arthrobacter* bacteria: multiple forms or isoenzymes? / A. A. Kastsianevich, L. I. Sapunova // Научные стремления – 2011: материалы Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, Минск, 14–18 ноября 2011 г. – Минск: Белорусская наука, 2011. – Т. 1. – С. 200–206.
4. Screening, identification and characterization of *Arthrobacter* species bacterium producing extracellular beta-galactosidase / A. A. Kastsianevich [et al.] // Труды БГУ, сер. физиол., биохим. и молекул. основы функц. биосистем. – 2014. – Т. 9, Ч. 1. – С. 76–83.
5. Kuby, S. A. Purification and kinetics of  $\beta$ -galactosidase from *E. coli*, strain K-12 / S. A. Kuby, H. A. Lardy // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75, N 4. – P. 890–896. doi.org/10.1021/ja01100a035
6. Terui, G. Kinetics of hydrolase production by microorganisms / G. Terui // Pure Appl. Chem. – 1973. – Vol. 56, N 3. – P. 377–395. doi.org/10.1351/pac197336030377
7. Остерман, Л. А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: электрофорез и ультрацентрифугирование / Л. А. Остерман. – М.: Наука, 1981. – С. 66–70.
8. Bradford, M. M. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding / M. M. Bradford // Anal. Biochem. – 1976. – Vol. 72, N 1–2. – P. 248–254. doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3
9. Secreted  $\beta$ -galactosidase from a *Flavobacterium* sp. isolated from a low-temperature environment / H. P. Sørensen [et al.] // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2006. – Vol. 70, N 5. – P. 548–557. doi.org/10.1007/s00253-005-0153-0
10. Kinetics and metabolism of *Bifidobacterium adolescentis* MB 239 growing on glucose, galactose, lactose, and galactooligosaccharides / A. Amaretti [et al.] // Appl. Environ. Microbiol. – 2007. – Vol. 73, N 11. – P. 2637–2644. doi.org/10.1128/AEM.02914-06
11. Purification and characterization of a novel  $\beta$ -galactosidase from *Bacillus* sp. MTCC 3088 / S. Chakraborti [et al.] // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. – 2000. – Vol. 24, N 1. – P. 58–63. doi.org/10.1038/sj.jim.2900770
12. Михайлова, Р. В. Мацерирующие ферменты мицелиальных грибов в биотехнологии / Р. В. Михайлова. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 407 с.
13. Мороз, И. В. Кинетические характеристики процессов роста *Penicillium piceum* F-648 и *P. piceum* F-648 A3 и синтеза каталаз / И. В. Мороз, Р. В. Михайлова // Молекулярная и прикладная генетика: материалы Междунар. науч. конф., 17–18 нояб. 2005 г. – Минск, 2005. – С. 239.
14. Semashko, T. V. Growth characteristics and glucose oxidase production in mutant *Penicillium funiculosum* strains / T. V. Semashko, R. V. Mikhailova, A. G. Lobanok // Microbiology (Mikrobiologiya). – 2004. – Vol. 73, N 3. – P. 286–291. doi.org/10.1023/B:MICI.0000032238.29220.f7
15. Астапович, Н. И. Некоторые особенности роста *Saccharomyces pastorianus* и образования полигалактуроназы / Н. И. Астапович, Н. Е. Рябая // Микробиология. – 1996. – Т. 65, № 1. – С. 37–41.

## References

1. Husain Q.  $\beta$  Galactosidases and their potential applications: a review. *Critical Review in Biotechnology*, 2010, vol. 30, no. 1, pp. 41–62. doi.org/10.3109/07388550903330497
2. Anisha G. S.  $\beta$ -Galactosidases. Pandey A., Negi S., Soccol C. R. (eds.). *Current developments in biotechnology and bio-engineering. Production, isolation and purification of industrial products*, Elsevier Publ., 2017, pp. 395–421.
3. Kastsianevich A. A., Sapunova L. I. Beta-galactosidases of *Arthrobacter* bacteria: multiple forms or isoenzymes? *Nauchnye stremeniia–2011: materialy mezhdunarodnoi nauchno-practicheskoi konferentsii molodykh uchenykh, Minsk, 14–18 noiabria 2011 goda* [Research aspirations–2011: Proceedings of International conference of young scientists, November 14–18, 2011], Minsk: Belorusskaia Nauka Publ., 2011, vol. 1, pp. 200–206 (in Russian).
4. Kastsianevich A. A., Sapunova L. I., Bazhanov D. P., Lisov A. V., Leontievsky A. A. Screening, identification and characterization of *Arthrobacter* species bacterium producing extracellular beta-galactosidase. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Fiziologicheskie, biokhimicheskie i molekuliarnye osnovy funktsionirovaniia biosistem* [Works of the Belarussian State University. Physiological, biochemical and molecular bases of functioning of biosystems], 2014, vol. 9, part 1, pp. 76–83 (in Russian).
5. Kuby S. A., Lardy H. A. Purification and kinetics of  $\beta$ -galactosidase from *E.coli*, strain K-12. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, vol. 75, no. 4, pp. 890–896. doi.org/10.1021/ja01100a035
6. Terui G. Kinetics of hydrolase production by microorganisms. *Pure and Applied Chemistry*, 1973, vol. 56, no. 3, pp. 377–395. doi.org/10.1351/pac197336030377
7. Osterman L. A. *Methods of proteins and nucleic acids investigation: Electrophoresis and ultracentrifugation*, Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 66–70 (in Russian).
8. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 1976, vol. 72, no. 1–2, pp. 248–254. doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3
9. Sørensen H. P., Porsgaard T. K., Kahn R. A., Stougaard P., Mortensen K. K., Johnsen M. G. Secreted  $\beta$ -galactosidase from a *Flavobacterium* sp. isolated from a low-temperature environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, vol. 70, no. 5, pp. 548–557. doi.org/10.1007/s00253-005-0153-0
10. Amaretti A., Bernardi T., Tamburini E., Zanoni S., Lomma M., Matteuzzi D., Rossi M. Kinetics and metabolism of *Bifidobacterium adolescentis* MB 239 growing on glucose, galactose, lactose, and galactooligosaccharides. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, vol. 73, no. 11, pp. 2637–2644. doi.org/10.1128/AEM.02914-06
11. Chakraborti S., Sani R. K., Banerjee U. C., Sobti R. C. Purification and characterization of a novel  $\beta$ -galactosidase from *Bacillus* sp. MTCC 3088. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2000, vol. 24, no. 1, pp. 58–63. doi.org/10.1038/sj.jim.2900770
12. Mikhailova R. V. *Macerating enzymes of mycelia fungi in biotechnology*. Minsk, Belorusskaia nauka Publ., 2007. 407 p. (in Russian).
13. Moroz I. V., Mikhailova R. V. Kinetic characteristics of *Penicillium piceum* F-648 и *P. piceum* F-648 A3 growth and catalase synthesis processes. *Moleculiarnaia i prikladnaia genetika: materialy mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii, 17–18 noiabria 2005 goda* [Molecular and applied genetics: Theses of International scientific conference, November 17–18, 2005]. Minsk, 2005, p. 239. (in Russian).
14. Semashko T. V., Mikhailova R. V., Lobanok A. G. Growth characteristics and glucose oxidase production in mutant *Penicillium funiculosum* strains. *Microbiology*, 2004, vol. 73, no. 3, pp. 286–291. doi.org/10.1023/B:MIC1.0000032238.29220.f7
15. Astapovich N. I., Riabaia N. E. Specific features of growth and the biosynthesis of polygalacturonase in *Saccharomyces pastorianus*. *Mikrobiologiya = Microbiology*, 1996, vol. 65, no. 1, pp. 37–41 (in Russian).

## Информация об авторах

Сапунова Леонида Ивановна – канд. биол. наук, доцент, гл. науч. сотрудник. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Купревича, 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leonida@mbio.bas-net.by.

Лобанок Анатолий Георгиевич – академик, д-р биол. наук, заведующий лабораторией. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Купревича, 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aglobanok@gmail.com.

Тамкович Ирина Олеговна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Купревича, 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irina-kazakevich@tut.by.

Костеневич Александр Александрович – канд. биол. наук, заведующий лабораторией. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Купревича, 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.kastsianevich@gmail.com.

## Information about the authors

Sapunova Leonida Ivanovna – Ph. D. (Biology), Chief researcher. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leonida@mbio.bas-net.by.

Lobanok Anatoli Georgievich – Academician, D. Sc. (Biology), Head of the Laboratory. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aglobanok@gmail.com.

Tamkovich Iryna Alegauna – Ph. D. (Biology), Senior researcher. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irina-kazakevich@tut.by.

Kastsianevich Aliksandr Aliksandravich – Ph. D. (Biology), Head of the Laboratory. Institute of Microbiology of the Academy of Sciences of Belarus (2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.kastsianevich@gmail.com.

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 579.66:577.15+577.113.3

Поступило в редакцию 24.05.2017

Received 24.05.2017

**А. Б. Булатовский, С. В. Квач, Л. А. Ерошевская, член-корреспондент А. И. Зинченко***Институт микробиологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***СОЗДАНИЕ ШТАММА-ПРОДУЦЕНТА ХИМЕРНОГО БЕЛКА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО АННЕКСИНА И БАКТЕРИАЛЬНОЙ АДЕНОЗИНДЕЗАМИНАЗЫ**

**Аннотация.** Злокачественные опухоли обладают механизмами, позволяющими уклоняться от разрушения иммунной системой организма-опухоленосителя. Одним из таких механизмов является формирование в опухоли под влиянием внеклеточного аденозина иммуносупрессирующего микроокружения. Ранее нами была предложена идея устранения защиты рака от хозяйского клеточного иммунитета с помощью аденозиндезаминазы, слитой с аннексином-A5. В результате проведенного исследования впервые сконструирован штамм *Escherichia coli*, продуцирующий химерный белок, молекула которого состоит из человеческого аннексина-A5 и гомологичной аденозиндезаминазы. Продуцирующая способность полученного штамма-продуцента в отношении химерного белка составляет 18 мг/л культуральной жидкости. Наработано 13 мг высокоочищенного химерного белка, обладающего аденозиндезаминазной активностью. При этом продуцирующая способность этого штамма в отношении аденозиндезаминазы составила 7,1 мкмоль/мин/мл культуральной жидкости. Полученный химерный белок предназначен для изучения в качестве перспективного противоопухолевого средства.

**Ключевые слова:** химерный белок, человеческий аннексин, аденозиндезаминаза, *Escherichia coli*

**Для цитирования:** Создание штамма-продуцента химерного белка, состоящего из человеческого аннексина и бактериальной аденозиндезаминазы / А. Б. Булатовский [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 89–95.

**Aleksey B. Bulatovski, Sergey V. Kvach, Ludmila A. Eroshevskaya, Corresponding Member Anatoliy I. Zinchenko***Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***CONSTRUCTION OF STRAIN-PRODUCER OF CHIMERIC PROTEIN CONTAINING HUMAN ANNEXIN AND BACTERIAL ADENOSINE DEAMINASE**

**Abstract.** Malignant tumors possess the mechanisms allowing one to evade the degradation of tumor-carrier by the immune system. One of the mechanisms is the formation of a tumor immunosuppressing microenvironment acted upon by extracellular adenosine. Earlier, we proposed the idea to eliminate a cancer protection barrier from the host cell immunity using adenosine deaminase fused with annexin A5. The conducted study resulted in the first development of the strain *Escherichia coli* producing the chimeric protein structurally composed of human annexin A5 and homologous adenosine deaminase. The generating capacity of the obtained microbial strain with respect to chimeric protein was 18 mg/l of culture fluid. 13 mg of highly purified chimeric protein showing the adenosine deaminase activity was produced. The adenosine deaminase productivity of the strain equaled 7.1  $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{ml}$  of culture fluid. The obtained chimeric protein is intended for a further investigation as a promising cancerostatic agent.

**Keywords:** fusion protein, human annexin, adenosine deaminase, *Escherichia coli*

**For citation:** Bulatovski A. B., Kvach S. V., Eroshevskaya L. A., Zinchenko A. I. Construction of strain-producer of chimeric protein containing human annexin and bacterial adenosine deaminase. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 89–95 (in Russian).

**Введение.** В большинстве стран мира онкологические (далее по тексту раковые) заболевания являются второй причиной смертности населения, уступая только заболеваниям сердечно-сосудистой системы. Республика Беларусь – не исключение. В 2015 г. от новообразований умерли более 17 тыс. белорусов. Чаще всего это были пациенты, у которых диагностировали рак легкого (16,7 %), колоректальный рак (12,7 %), рак молочной железы (6,4 %). Всего в 2015 г. в Беларуси на диспансерном учете находились более 271 тыс. онкологических пациентов. В среднем – это каждый 37-й житель страны<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Рак – вторая по частоте причина смерти белорусов [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <https://news.tut.by/society/483467.html>. – Дата доступа: 03.04.2017.

Заболеваемость злокачественными новообразованиями в Республике Беларусь за последние 30 лет утроилась при неуклонном росте заболеваемости в среднем на 3 % в год. Если эта тенденция сохранится (чему будет способствовать рост продолжительности жизни), прогнозируемое число новых ежегодных случаев рака в стране к 2030 г. достигнет 78000 [1].

В настоящее время для лечения рака применяются, главным образом, лучевая терапия, хирургия и химиотерапия – раздельно или в комбинации. Радиация и хирургия имеют ограниченные возможности, так как они не могут излечивать метастазы, которые образуются иногда уже на ранних стадиях заболевания.

Основной проблемой, тормозящей развитие химиотерапии рака, является неспособность таких препаратов эффективно отличать «больные» клетки от здоровых. Считается, что в результате системного введения противоопухолевых цитостатиков лишь 1 % препаратов достигает цели, тогда как основная часть поражает здоровые ткани организма. В результате они вызывают серьезные побочные эффекты, которые часто сводят на нет пользу от такого лечения. Кроме того, традиционная химиотерапия (предусматривающая непосредственный киллинг опухолевых клеток), становится фактором отбора резистентных клеточных вариантов и ослабляет иммунитет организма в отношении инфекционных заболеваний и рецидивов рака в будущем.

Главный современный успех в изучении рака – обнаружение молекулярных мишеней, уникальных для раковых клеток, дал толчок к развитию так называемой таргетной (или целевой) терапии – одного из наиболее перспективных направлений лечения онкологических заболеваний. Этот способ лечения предполагает использование препаратов, мишенью которых служат молекулы, синтезирующиеся только опухолевыми клетками.

Однако на практике выявляется несостоятельность молекулярной таргетной терапии как средства борьбы с раком. Причина – чрезвычайная гетерогенность опухолей. Похоже, что не существует даже двух одинаковых клеток в одной опухоли, не говоря уж об одинаковых клетках в разных опухолях [2]. Получается, что раковая опухоль – уникальна для каждого пациента и поэтому нужные мишени для известных таргетных агентов у большинства онкологических пациентов отсутствуют.

Е. Д. Свирдлов [3], так же как и другие авторы, предсказывает высокую вероятность неэффективности использования молекулярной таргетной терапии рака, т. е. терапии, нацеленной на отдельные молекулярные компоненты опухоли. Вот типичная цитата исследователя, работающего в этой области: «Не пришло ли время для нового подхода к пониманию причин и в конечном итоге к лечению рака?».

Здесь следует отметить, что недавно серия элегантных экспериментов представила доказательства существования стволовых клеток рака, которые составляют лишь небольшую часть опухолевой массы (<1 %) и резко отличаются по ряду фенотипических характеристик от основной клеточной популяции новообразования. Поскольку стволовые клетки рака практически бессмертны и чрезвычайно устойчивы ко всем конвенциональным химио- и радиотерапевтическим воздействиям, это обстоятельство ставит под сомнение существующие стратегии поиска и применения противоопухолевых препаратов, так как основным источником мишеней для последних являются преобладающие «дифференцированные» клетки трансформированной ткани [4].

Таким образом, неудовлетворительные результаты современных стратегий лечения рака указывают на то, что традиционная терапия рака достигла своего плато и необходим поиск новых стратегий борьбы с этим заболеванием [5].

Существует мнение, что одной из наиболее многообещающих стратегий борьбы с раком является использование иммунной системы пациента [6]. Организм человека и животных (по сигналу рецепторов, сообщающих о внедрении в него инфекционного агента) самостоятельно активирует иммунную систему и в большинстве случаев успешно справляется с ликвидацией патогена. Почему организм не использует эти возможности для ликвидации опухоли? Другими словами, каким образом опухоль уклоняется от иммунного надзора со стороны организма-хозяина?

В своей последней версии отличительных критериев рака (hallmarks of cancer) Д. Ханакан и Р. Вайнберг [7] указывают, что опухоли создают вокруг себя особую экологическую нишу под названием «микроокружение опухоли» (tumor microenvironment), которая играет важнейшую

роль как в эволюции самой первичной опухоли, так и в ее метастазировании. Уже общепринято, что микроокружение опухоли служит барьером, который защищает опухоль от противоопухолевого клеточного иммунитета, формируя у иммунцитов иммуносупрессирующий фенотип [8].

К настоящему времени накоплен достаточный экспериментальный материал, позволяющий утверждать, что одним из главных факторов, ответственных за формирование иммуносупрессирующего микроокружения опухоли, подавляющего противоопухолевый иммунный ответ, является накапливающийся в опухоли внеклеточный аденозин [9]. Особенно показательным в этом плане явились эксперименты А. Ohta и соавт. [10], в ходе которых у мышей без аденозиновых рецепторов спонтанно отторгалась привитая опухоль, тогда как у мышей дикого типа подобного регресса опухоли не наблюдалось.

Ранее нами была предложена идея устранения защиты рака от иммунитета с помощью аденозиндезаминазы, слитой с аннексином-А5 (согласно другой терминологии – аннексин V) [11] – белком, специфически связывающимся с фосфатидилсеринем на поверхности раковых клеток. Предполагается, что такой химерный белок при введении в организм пациентов, страдающих от онкологических заболеваний, будет связываться с раковыми клетками и разрушать аденозин, защищая эти клетки от противоопухолевого иммунитета.

Цель исследования – создание штамма *Escherichia coli*, продуцирующего белок, состоящий из человеческого аннексина-А5 и гомологичной аденозиндезаминазы (АДазы).

**Материалы и методы исследования.** Ген АДазы *add* был получен из ДНК *E. coli* BL21(DE3) (Novagen, США) с помощью полимеразной цепной реакции (ПЦР). Ген аннексина-А5 *anxA5* также был выделен с помощью ПЦР из плазмиды pET12-PAP1 (Addgene, США).

Олигонуклеотидные праймеры синтезированы ОДО «Праймтех» (Беларусь). В прямом (*anx-F*) и обратном (*add-R*) праймерах была встроена линкерная нуклеотидная последовательность из 18 пар оснований (подчеркнута).

Праймеры для гена аннексина-А5:

прямой (*anx-F*) 5'-GGCTCCGGTTCTGGATCCGCACAGGTTCTCAGAGGCA-3';

обратный (*anx-R*) 5'-GGTGATGGTGATGCTCGTCATCTTCTCCACAGAGCAG-3'.

Праймеры для гена АДазы:

прямой (*add-F*) 5'-GTGGTGGTCCACAACATGATTGATACCACCCTGC-3';

обратный (*add-R*) 5'-GGATCCAGAACCGGAGCCCTTCGCGGCGACTTT-3'.

Плазмида pET42a (Invitrogen, США) была линейаризована для последующего встраивания полученных генов *add* и *anxA5*.

Праймеры для линейаризации плазмиды pET42a:

прямой (F) 5'-GAGCATCACCATCACCACCACCACCACTAATTG-3';

обратный (R) 5'-GTTGTGGACCACCACCATATGTATATCTCCTTCTT-3'.

Плазмида и оба гена были амплифицированы с помощью ПЦР отдельно и очищены при помощи коммерческого набора PCR Purification Kit (Jena Bioscience, Германия). Полученные ПЦР-амплификаты отжигали друг на друга и проводили амплификацию, используя метод продолжительной перекрывающейся ПЦР (ПП-ПЦР). Данный метод базируется на удлинении перекрывающихся последовательностей вектора и «вставки», в результате чего получается кольцевая молекула, содержащая необходимый ген в составе плазмиды.

Для постановки ПП-ПЦР в реакционную смесь вносили 30 фемтомоль линейаризованного вектора pET42a и по 30 фемтомоль генов *add* и *anxA5*. Амплификацию проводили по следующей программе: этап предденатурации (30 с при 98 °С) – 16 циклов амплификации (10 с при 98 °С; 10 с при 55 °С; 4 мин при 72 °С) – финальная элонгация 8 мин при 72 °С.

Поскольку в ген *add* с 5'-конца и в ген *anxA5* с 3'-конца были встроены комплементарные области к линейаризованной плазмиде pET42a, это обуславливало возможность образования в реакционной смеси генетической конструкции, представляющей собой плазмиду pET42a, содержащую нуклеотидную последовательность, кодирующую химерный белок, обозначенный нами «Аннексин-АДАЗА».

Продукт ПП-ПЦР использовали для трансформации компетентных клеток *E. coli* BL21(DE3), в результате чего был получен новый рекомбинантный штамм *E. coli* AA17 – продуцент химерного белка Аннексин-АДАЗА.

Клетки-трансформанты культивировали в жидкой питательной среде Luria-Bertany при 37 °С до оптической плотности 0,6 ( $\lambda = 600$  нм), затем индуцировали синтез фермента внесением в среду изопропил- $\beta$ -D-1-тиогаляктопиранозид (ИПТГ) (0,2 мМ) и продолжали культивировать в течение 4 ч. После осаждения бактериальных клеток центрифугированием, полученный осадок использовали для выделения химерного белка Аннексин-АДаза.

Биомассу клеток ресуспендировали в буфере, содержащем 300 мМ NaCl, 10 мМ имидазол, 50 мМ  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (рН 8,0). Ультразвуковую дезинтеграцию клеток проводили в приборе Sonifier-450 (Branson, США) при следующих режимах: мощность – 0,05 кВт; температура – 4 °С; продолжительность – 600 импульсов по 0,5 с. Клеточный лизат осветляли центрифугированием и супернатант наносили на хроматографическую колонку с  $\text{Ni}^{2+}$ -NTA-агарозой (Qiagen, США). Фракции, содержащие целевой химерный белок, объединяли и измеряли активность АДазы.

Активность АДазы определяли по скорости трансформации аденозина в инозин. Реакционную смесь, содержащую 20 мМ аденозин, 50 мМ Трис–HCl-буфер (рН 8,0) и 0,005 % фермента, инкубировали при 37 °С. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol-UV<sub>254</sub> (Merck, Германия) в системе растворителей изопропанол–хлороформ–25 %-аммиак (10 : 10 : 1; об/об). Расположение пятен субстратов и продуктов реакции на хроматографической пластине определяли в УФ-свете. Вещества элюировали в 5 мл 10 мМ калий-фосфатного буфера (рН 7,0). Концентрацию продуктов в элюатах определяли с помощью спектрофотометра Solar PB 2201 (Solar, Беларусь), используя известные коэффициенты молярной экстинкции. Активность фермента определяли на начальной стадии реакции, когда выход продукта не превышал 10–15 % от максимального. За единицу активности АДазы принимали такое количество, которое обеспечивало трансформацию аденозина в инозин со скоростью 1 мкмоль/мин.

Анализ белкового состава клеточного лизата, а также очищенного химерного белка проводили с помощью электрофореза в полиакриламидном геле, содержащем додецилсульфат натрия (ДСН). Определение молекулярных масс белков, а также уровня экспрессии клонированных генов проводили с помощью программы ImageLab (BioRad, США).

Содержание белка в образцах определяли методом М. Bradford. В качестве стандарта использовали бычий сывороточный альбумин.

Приведенные в работе экспериментальные данные представляют собой доверительный интервал среднего арифметического для 95 %-ного уровня вероятности.

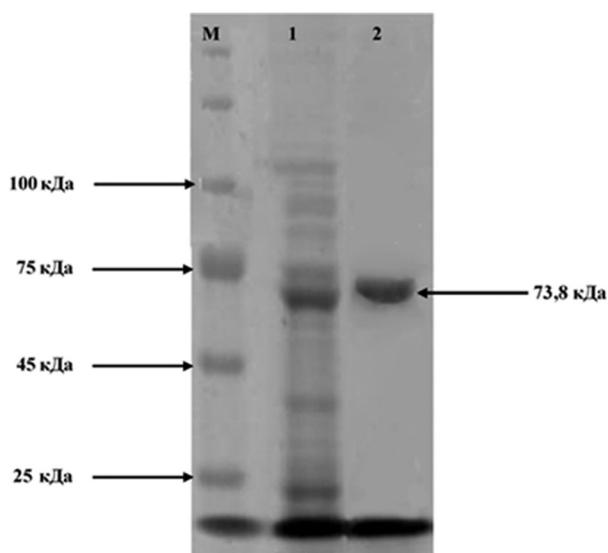


Рис. 1. Электрофореграмма в ДСН-полиакриламидном геле химерного белка до (1) и после (2) выделения из лизата клеток *E. coli* AA17. М – маркерные белки с известной молекулярной массой

Fig. 1. SDS-PAGE image of fusion protein before (1) and after (2) isolation from *E. coli* AA17 cell lysate. M – protein molecular weight markers

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе работы с использованием ПЦР ген *add*, кодирующий АДазу *E. coli*, и ген *anxA5*, ответственный за синтез человеческого аннексина-А5, были изолированы, соответственно, из геномной ДНК бактерии и плазмиды pET12-RAP1 и встроены в плазмиду pET42a с помощью метода лигазозависимого клонирования, также известного как метод ПП-ПЦР. Для ограничения стерических препятствий, затрудняющих функционирование сшиваемых белков, между ними был предусмотрен олигопептидный линкер из 6 аминокислот. После трансформации клеток *E. coli* BL21(DE3) продуктом ПП-ПЦР был получен новый рекомбинантный штамм *E. coli* AA17, экспрессирующий химерный белок Аннексин-АДаза под контролем сильного промотора фага T7.

Для визуального контроля синтеза целевого белка проводили ДСН-полиакриламидный гель-электрофорез белков, результаты которо-

го представлены на рис. 1. Из электрофореграммы видно, что клетки созданного штамма бактерий способны нарабатывать белковый продукт с молекулярной массой 73,8 кДа, составляющий около 7 % общего растворимого клеточного белка. Такая молекулярная масса соответствует теоретически рассчитанной для химерной конструкции, состоящей из АДазы (36,4 кДа), аннексина-A5 (35,9 кДа) и линкерного и гистидинового олигопептидов (1,5 кДа).

В серии экспериментов установлено, что максимальный уровень накопления химерного белка в клетках штамма *E. coli* AA17 достигается спустя 4 ч после начала индукции его синтеза с помощью 0,2 мМ ИПТГ. При этом продуцирующая способность полученного штамма в отношении этого белка составляет порядка 18 мг/л культуральной жидкости.

На следующем этапе работы проводили наработку бактериальной биомассы и выделение из нее химерного белка с помощью металло-аффинной хроматографии. Чистота препарата по данным гель-электрофореза (рис. 1) составила не менее 95 %.

АДазную активность химерного белка определяли в реакции синтеза инозина из аденозина, протекающей по схеме:



На рис. 2 представлена зависимость убыли аденозина и накопления инозина в реакционной смеси от времени протекания реакции. АДазная активность, рассчитанная из результатов этого эксперимента, составила 6,8 ед/мг белка. При этом продуцирующая способность штамма-продуцента в отношении АДазы составила 7,1 ед/мл культуральной жидкости.

В плане обсуждения полученных результатов следует отметить, что в процессе (ходе) разработки так называемой ферментной пролекарственной терапии рака рядом авторов (в ряде опубликованных в последние годы работ) уже успешно синтезирована линейка химерных белков, представляющих собой человеческий аннексин-A5, сшитый с такими ферментами, как L-метиониназа *Pseudomonas putida* [12], цитозиндезаминазы пекарских дрожжей, пуриноклеозидфосфориллаза *E. coli* [13] и  $\beta$ -глюкуронидаза человека [14]. При этом показано, что эти химерные белки на основе аннексина-A5 (в отличие от раковых) не связываются с нормальными клетками.

**Заключение.** В большинстве стран мира, в том числе в Республике Беларусь, рак является второй причиной смерти, уступая только заболеваниям сердечно-сосудистой системы. Неудовлетворительные успехи современных терапевтических стратегий лечения рака обуславливают необходимость поиска новых подходов к терапии этого заболевания. В литературе высказывается мнение, что одной из наиболее обещающих стратегий борьбы с раком является использование иммунной системы пациента. Однако опухоли обладают защитными механизмами, позволяющими уклоняться от разрушения иммунной системой. Одним из таких механизмов является формирование опухоли иммуносуппрессирующего микроокружения, создающего своеобразный

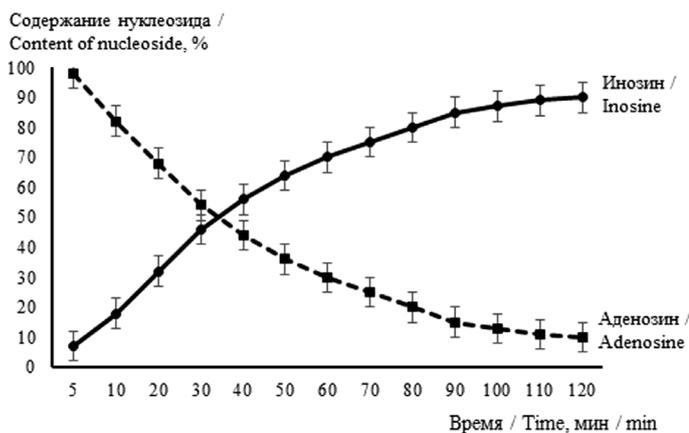


Рис. 2. Динамика убывания аденозина и накопления инозина в реакционной смеси

Fig. 2. Dynamics of adenosine decreasing and inosine accumulation in reaction mixture

молекулярный барьер между опухолью и клеточным иммунитетом организма-хозяина. Известно, что важнейшую роль в формировании иммуносупрессивного микроокружения солидных опухолей играет внеклеточный аденозин, который массово образуется в раковой ткани и, действуя через многочисленные рецепторы на иммунных клетках, подавляет клеточный противоопухолевый иммунитет.

Нами ранее предложена идея устранения защиты рака от хозяйского иммунитета с помощью деградирующего аденозин фермента, слитого с аннексином-А5 – белком, проявляющим сродство к фосфатилсерину, локализованному на поверхности раковых клеток. По нашему мнению, такой химерный белок при введении в организм онкологического больного будет связываться только с раковыми клетками и разрушать аденозин, защищающий эти клетки от противоопухолевого иммунитета.

В результате проведенного исследования получен новый рекомбинантный штамм *E. coli* АА17, продуцирующий химерный белок указанной выше структуры с молекулярной массой 73,8 кДа (что соответствует теоретически рассчитанной). При этом с 1 л культуральной жидкости наработано 13 мг очищенного белка, способного активно трансформировать аденозин в инозин.

### Список использованных источников

1. Сукошко, О. Г. Состояние и перспективы развития онкологии в Республике Беларусь / О. Г. Сукошко // Онколог. журн. – 2011. – Т. 5, № 4. – С. 5–18.
2. Лихтенштейн, А. В. Исследования рака: бег с препятствиями / А. В. Лихтенштейн // Биохимия. – 2014. – Т. 79, № 5. – С. 493–500.
3. Sverdlov, E. D. Genetic surgery – a right strategy to attack cancer / E. D. Sverdlov // Curr. Gene. Ther. – 2011. – Vol. 11. – P. 501–531. doi.org/10.2174/156652311798192842
4. Имянитов, Е. Н. Молекулярные механизмы опухолевого роста / Е. Н. Имянитов // Вопросы онкологии. – 2010. – Т. 56, № 2. – С. 117–128.
5. Кушлинский, Н. Е. Молекулярно-биологические характеристики злокачественных новообразований / Н. Е. Кушлинский, М. В. Немцова // Вестн. РАМН. – 2014. – Т. 69, № 1–2. – С. 5–15.
6. Сverdlov, E. D. Многомерная сложность рака. Нужны простые решения / Е. Д. Сverdlov // Биохимия. – 2016. – Т. 81, № 7. – С. 962–970.
7. Hanahan, D. Hallmarks of cancer: the next generation / D. Hanahan, R. A. Weinberg // Cell. – 2011. – Vol. 144, N 5. – P. 646–674. doi.org/10.1016/j.cell.2011.02.013
8. Joyce, J. A. T-cell exclusion, immune privilege, and the tumor microenvironment / J. A. Joyce, D. T. Fearon // Science. – 2015. – Vol. 348, N 6230. – P. 74–80. doi.org/10.1126/science.aaa6204
9. Vaupel, P. Hypoxia-driven adenosine accumulation: a crucial microenvironmental factor promoting tumor progression / P. Vaupel, A. Mayer // Adv. Exp. Med. Biol. – 2016. – Vol. 876. – P. 177–183. doi.org/10.1007/978-1-4939-3023-4\_22
10. A2A adenosine receptor protects tumors from antitumor T cells / A. Ohta [et al.] // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2006. – Vol. 103. – P. 13132–13137. doi.org/10.1073/pnas.0605251103
11. Зинченко, А. И. Аденозин как потенциальная мишень для биотерапии рака / А. И. Зинченко // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. биол. наук. – 2016. – № 4. – С. 118–128.
12. Enzyme prodrug therapy designed to target L-methioninase to the tumor vasculature / B. D. Van Rite [et al.] // Cancer Lett. – 2011. – Vol. 301, N 2. – P. 177–184. doi.org/10.1016/j.canlet.2010.11.013
13. Kraiss, J. J. Purine nucleoside phosphorylase targeted by Annexin V to breast cancer vasculature for enzyme prodrug therapy / J. J. Kraiss, O. De Crescenzo, R. G. Harrison // PLoS ONE. – 2013. – Vol. 8, N 10. – e76403. doi.org/10.1371/journal.pone.0076403
14. Annexin-directed  $\beta$ -glucuronidase for the targeted treatment of solid tumors / K. P. Guillen [et al.] // PEDS. – 2017. – Vol. 30, N 2. – P. 85–94. doi.org/10.1093/protein/gzw063

### References

1. Sukonko O. G. Present state and prospects of oncology in Republic of Belarus. *Onkologicheskii zhurnal = Oncological Journal*, 2011, vol. 5, no. 4, pp. 5–18 (in Russian).
2. Lichtenstein A. V. Cancer research: A hurdle race. *Biochemistry*, 2014, vol. 79, no. 5, pp. 385–390. doi.org/10.1134/s0006297914050010
3. Sverdlov E. D. Genetic surgery – a right strategy to attack cancer. *Current Gene Therapy*, 2011, vol. 11, no. 6, pp. 501–531. doi.org/10.2174/156652311798192842
4. Imyanitov E. N. Molecular mechanisms of tumoral body height. *Voprosy onkologii = Problems in oncology*, 2010, vol. 56, no. 2, pp. 117–128 (in Russian).
5. Kushlinskii N. E., Nemtsova M. V. Molecular biological characteristics of cancer. *Vestnik Rossiiskoi Akademii Meditsinskikh Nauk = Annals of the Russian Academy of Medical Sciences*, 2014, vol. 69, no. 1–2, pp. 5–15 (in Russian).

6. Sverdlov E. D. Multidimensional complexity of cancer. Simple solutions are needed. *Biochemistry*, 2016, vol. 81, no. 7, pp. 731–738. doi.org/10.1134/s0006297916070099
7. Hanahan D., Weinberg R. A. Hallmarks of cancer: the next generation. *Cell*, 2011, vol. 144, no. 5, pp. 646–674. doi.org/10.1016/j.cell.2011.02.013
8. Joyce J. A., Fearon D. T. T-cell exclusion, immune privilege, and the tumor microenvironment. *Science*, 2015, vol. 348, no. 6230, pp. 74–80. doi.org/10.1126/science.aaa6204
9. Vaupel P., Mayer A. Hypoxia-driven adenosine accumulation: a crucial microenvironmental factor promoting tumor progression. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 2016, vol. 876, pp. 177–183. doi.org/10.1007/978-1-4939-3023-4\_22
10. Ohta A., Gorelik E., Prasad S. J., Ronchese F., Lukashev D., Wong M. K., Huang X., Caldwell S., Liu K., Smith P., Chen J. F., Jackson E. K., Apasov S., Abrams S., Sitkovsky M. A2A adenosine receptor protects tumors from antitumor T cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, vol. 103, no. 35, pp. 13132–13137. doi.org/10.1073/pnas.0605251103
11. Zinchenko A. I. Adenosine as a potential target for cancer biotherapy. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya biyalagichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, biological series*, 2016, no. 4, pp. 118–128 (in Russian).
12. Van Rite B. D., Lazrak Y. A., Pagnon M. L., Palwai N. R., Neves F. F., McFetridge P. S., Harrison R. G. Enzyme prodrug therapy designed to target L-methioninase to the tumor vasculature. *Cancer Letters*, 2011, vol. 301, no. 2, pp. 177–184. doi.org/10.1016/j.canlet.2010.11.013
13. Kraiss J. J., De Crescenzo O., Harrison R. G. Purine nucleoside phosphorylase targeted by Annexin V to breast cancer vasculature for enzyme prodrug therapy. *PLoS ONE*, 2013, vol. 8, no. 10, e76403. doi.org/10.1371/journal.pone.0076403
14. Guillen K. P., Ruben E. A., Virani N., Harrison R. G. Annexin-directed  $\beta$ -glucuronidase for the targeted treatment of solid tumors. *Protein Engineering Design and Selection*, 2017, vol. 30, no. 2, pp. 85–94. doi.org/10.1093/protein/gzw063

### Информация об авторах

*Булатовский Алексей Борисович* – мл. науч. сотрудник. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Купревича, 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.bulatovski@yandex.ru.

*Квач Сергей Вячеславович* – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Купревича, 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sergkvach@yahoo.com.

*Ерошевская Людмила Анатольевна* – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Купревича, 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ljarosha@yandex.ru.

*Зинченко Анатолий Иванович* – член-корреспондент, д-р биол. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Купревича, 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zinch@mbio.bas-net.by.

### Information about the authors

*Bulatovski Aleksey Borisovich* – Junior researcher. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.bulatovski@yandex.ru.

*Kvach Sergey Vyacheslavovich* – Ph. D. (Biology), Leading researcher. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sergkvach@yahoo.com.

*Jeroshevskaya Ludmila Anatolievna* – Ph. D. (Biology), Leading researcher. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ljarosha@yandex.ru.

*Zinchenko Anatoliy Ivanovich* – Corresponding Member, D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Laboratory. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zinch@mbio.bas-net.by.

**ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**  
**TECHNICAL SCIENCES**

УДК 539.374

Поступило в редакцию 06.03.2017  
Received 06.03.2017

**М. А. Журавков<sup>1</sup>, Д. В. Леоненко<sup>2</sup>, член-корреспондент Ю. М. Плескачевский<sup>3</sup>,  
Э. И. Старовойтов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Республика Беларусь*

<sup>3</sup>*Национальная академия наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

**ТЕРМОСИЛОВОЙ ИЗГИБ ТРЕХСЛОЙНОЙ БАЛКИ  
СО СЖИМАЕМЫМ ЗАПОЛНИТЕЛЕМ**

**Аннотация.** В связи с широким применением трехслойных элементов конструкций в строительстве и машиностроении возникает необходимость создания адекватных механико-математических моделей расчета их напряженно-деформированного состояния. Здесь рассмотрено деформирование в температурном поле трехслойной упруго-пластической балки со сжимаемым заполнителем. Для описания кинематики несимметричного по толщине пакета приняты гипотезы ломаной линии: в тонких несущих слоях справедливы гипотезы Бернулли; в сжимаемом по толщине заполнителе выполняется гипотеза Тимошенко с линейной аппроксимацией перемещений по толщине слоя. Физические соотношения связи напряжений и деформаций соответствуют теории малых упруго-пластических деформаций. Изменение температуры рассчитывалось с помощью формулы, полученной при осреднении теплофизических свойств материалов слоев по толщине стержня. Система дифференциальных уравнений равновесия получена вариационным методом. Аналитическое решение было получено методом упругих решений для случая равномерного распределения непрерывной нагрузки. Выполнен его численный анализ.

**Ключевые слова:** трехслойная балка, напряженно-деформированное состояние, сжимаемый заполнитель, упругопластичность, температура

**Для цитирования:** Термосилового изгиб трехслойной балки со сжимаемым заполнителем / М. А. Журавков [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 96–102.

**Michael A. Zhuravkov<sup>1</sup>, Denis V. Leonenko<sup>2</sup>, Corresponding Member Yuri M. Pleskachevsky<sup>3</sup>, Eduard I. Starovoitov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State University of Transport, Gomel, Republic of Belarus*

<sup>3</sup>*National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**DEFORMATION OF A THREE-LAYER BAR WITH A COMPRESSIBLE FILLER IN THE NEUTRON FLUX**

**Abstract.** The present paper considers the deformation of a three-layer elastoplastic bar with a compressible filler in the temperature field. To describe kinematic properties of an asymmetric through thickness pack we have accepted the hypotheses of a broken line as follows: Bernoulli's hypothesis is true in thin bearing layers; Timoshenko's hypothesis is true in the compressible through thickness filler with a linear approximation of displacements through the layer thickness. The physical stress-strain relations correspond to the theory of small elastoplastic deformations. Temperature variations were calculated by the formula obtained by averaging the thermophysical properties of layer materials in terms of the bar thickness. A system of differential equilibrium equations has been derived using the variational method. An analytical solution has been derived by the method of elastic solutions for the case of a uniform distribution of a continuous load. Its numerical analysis has been performed.

**Keywords:** three-layer bar, compressible filler, plasticity, temperature field, local load

**For citation:** Zhuravkov M. A., Leonenko D. V., Pleskachevsky Yu. M., Starovoitov E. I. Deformation of a three-layer bar with a compressible filler in the neutron flux. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 96–102 (in Russian).

**Введение.** На сегодняшний день создание общей теории квазистатического деформирования трехслойных элементов конструкций еще не завершено и интенсивно продолжается. В первую очередь это связано с необходимостью учета физически нелинейного деформирования материалов слоев и комплексного термосилового воздействия.

В [1–4] рассматриваются различные математические модели статического и динамического деформирования многослойных и трехслойных элементов конструкций, приведены постановки краевых задач, изложены методы их расчета. В [5; 6] исследовано деформирование композитных сэндвич-балок и пластин, в том числе с помощью метода усреднения упругих свойств материалов слоев. Работы [7–11] посвящены изучению свободных и вынужденных колебаний трехслойных элементов конструкций. Изотермическое и термосиловое динамическое деформирование трехслойных слоистых элементов конструкций при непрерывных и локальных квазистатических, в том числе циклических, нагрузках рассмотрены в [10–15]. Во всех этих публикациях заполнитель считался несжимаемым. Здесь приведена постановка и построено аналитическое решение краевой задачи о термосиловом деформировании трехслойного упругопластического стержня прямоугольного поперечного сечения со сжимаемым заполнителем. Численная апробация решения проведена в случае металлополимерных слоев стержня.

**Постановка краевой задачи.** Рассматривается несимметричный по толщине трехслойный стержень (рис. 1). Для изотропных несущих слоёв приняты гипотезы Бернулли. На границах контакта используются условия непрерывности перемещений. Материалы несущих слоев несжимаемы в поперечном направлении, в заполнителе учитывается его обжатие, деформации малые. Система координат  $x, y, z$  связывается со срединной плоскостью заполнителя.

На стержень действуют силовые поверхностные нагрузки  $p(x), q(x)$  и тепловой поток интенсивности  $q_t$ , направленный перпендикулярно несущему слою  $l$ . На торцах стержня в первом и втором несущих слоях заданы усилия  $N_p^{(1)}, Q_p^{(1)}, M_p^{(1)}, N_p^{(2)}, Q_p^{(2)}, M_p^{(2)}$ ; индекс  $p$  принимает значения 0 и  $l$ , указывая торец, на котором задано усилие. Через  $w_k(x)$  и  $u_k(x)$  обозначены прогибы и продольные перемещения срединных поверхностей несущих слоёв;  $h_k$  – толщина  $k$ -го слоя,  $h_3 = 2c$  ( $k = 1, 2, 3$  – номер слоя);  $b_0$  – ширина стержня.

Считаем поверхность  $z = -c - h_2$  и контур стержня теплоизолированными. Это позволяет неоднородное температурное поле  $T(z)$ , отсчитываемое от некоторой начальной температуры  $T_0$ , вычислять по формуле, приведенной в [4].

Перемещения в слоях  $u^{(k)}(x, z)$  и  $w^{(k)}(x, z)$  можно выразить через четыре искомые функции  $w_1(x), u_1(x), w_2(x)$  и  $u_2(x)$ :

в несущих слоях

$$u^{(1)} = u_1 - \left( z - c - \frac{h_1}{2} \right) w_{1,x}, \quad w^{(1)} = w_1 \quad (c \leq z \leq c + h_1),$$

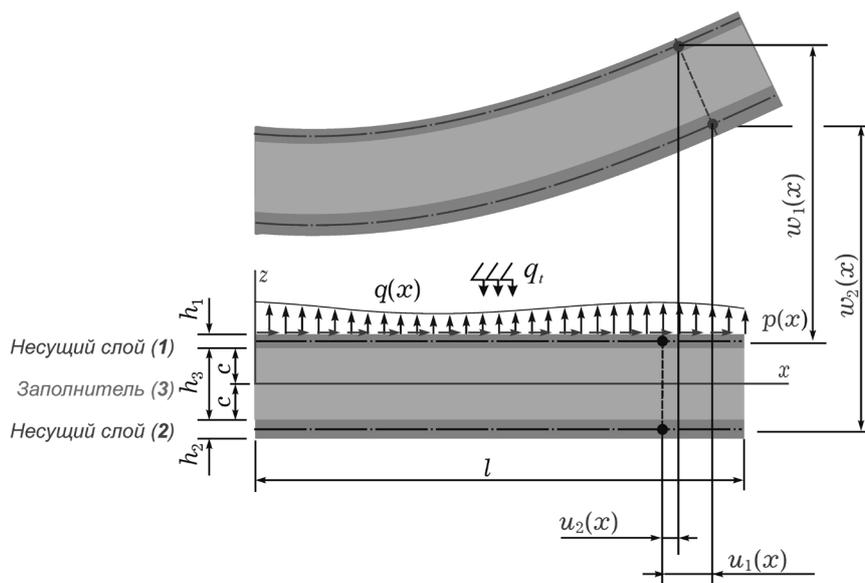


Рис. 1. Расчетная схема трехслойного стержня  
 Fig. 1. Calculation scheme of the three-layer bar

$$u^{(2)} = u_2 - \left( z + c + \frac{h_2}{2} \right) w_{2,x}, \quad w^{(2)} = w_2 \quad (-c - h_2 \leq z \leq -c);$$

в заполнителе

$$u^{(3)} = \left( 1 + \frac{z}{c} \right) \left( \frac{1}{2} u_1 + \frac{h_1}{4} w_{1,x} \right) + \left( 1 - \frac{z}{c} \right) \left( \frac{1}{2} u_2 - \frac{h_2}{4} w_{2,x} \right),$$

$$w^{(3)} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{z}{c} \right) w_1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{z}{c} \right) w_2 \quad (-c \leq z \leq c), \quad (1)$$

где  $z$  – координата рассматриваемого волокна.

Компоненты тензора деформаций следуют из (1) и соотношений Коши [4]. Внутренние усилия в слоях вводятся соотношениями

$$N_x^{(k)} = b_0 \int_{h_k} \sigma_x^{(k)} dz, \quad M_x^{(k)} = b_0 \int_{h_k} \sigma_x^{(k)} z dz, \quad Q^{(3)} = b_0 \int_{h_3} \sigma_{xz}^{(3)} dz,$$

$$N_z^{(3)} = b_0 \int_{h_3} \sigma_z^{(3)} dz, \quad M_{xz}^{(3)} = b_0 \int_{h_3} \sigma_{xz}^{(3)} z dz, \quad (2)$$

где  $\sigma_x^{(k)}$ ,  $\sigma_{xz}^{(3)}$ ,  $\sigma_z^{(3)}$  – компоненты тензора напряжений.

Уравнения равновесия и граничные условия в усилиях для рассматриваемого стержня получены вариационным методом Лагранжа:

$$\begin{cases} H_1 - P_{1,x} = b_0 p, \\ H_1 + P_{2,x} = 0, \\ S_{1,xx} + H_2 - T_{1,x} = b_0 \left( q + \frac{p_{,x} h_1}{2} \right), \\ S_{2,xx} - H_2 - T_{2,x} = 0, \end{cases} \quad (3)$$

где запятая в нижнем индексе обозначает операцию дифференцирования по следующей за ней координате, обобщенные внутренние усилия

$$H_1 = \frac{Q^{(3)}}{2c}, \quad H_2 = \frac{N_z^{(3)}}{2c}, \quad P_1 = \frac{N_x^{(3)}}{2} + \frac{M_x^{(3)}}{2c} + N_x^{(1)}, \quad P_2 = \frac{N_x^{(3)}}{2} - \frac{M_x^{(3)}}{2c} + N_x^{(2)},$$

$$T_1 = \left( 1 + \frac{h_1}{2c} \right) \frac{Q^{(3)}}{2} + \frac{M_{xz}^{(3)}}{2c}, \quad S_1 = \left( c + \frac{h_1}{2} \right) N_x^{(1)} - M_x^{(1)} + \frac{h_1}{4} N_x^{(3)} + \frac{h_1}{4c} M_x^{(3)}, \quad (4)$$

$$T_2 = \left( 1 + \frac{h_2}{2c} \right) \frac{Q^{(3)}}{2} - \frac{M_{xz}^{(3)}}{2c}, \quad S_2 = - \left( c + \frac{h_2}{2} \right) N_x^{(2)} - M_x^{(2)} + \frac{h_2}{4} N_x^{(3)} + \frac{h_2}{4c} M_x^{(3)}.$$

В дальнейшем принимаются кинематические граничные условия свободного опирания стержня по торцам на неподвижные в пространстве жесткие опоры. Тогда в концевых поперечных сечениях  $x = 0, l$  ( $l$  – длина стержня) должны выполняться следующие требования:

$$w_k = u_{k,x} = w_{k,xx} = 0 \quad (k = 1, 2). \quad (5)$$

В слоях стержня используются физические уравнения состояния, соответствующие теории малых упругопластических деформаций, с учетом температуры:

$$s_i^{(k)} = 2G_k (1 - \omega_k(\varepsilon_u^{(k)}, T_k)) \varepsilon_i^{(k)}, \quad s_{xz}^{(3)} = 2G_3 (1 - \omega_3(\varepsilon_u^{(3)}, T_k)) \varepsilon_{xz}^{(3)},$$

$$\sigma^{(k)} = 3K_k (\varepsilon^{(k)} - \alpha_{0k} T_k) \quad (i = x, z; k = 1, 2, 3), \quad (6)$$

где  $s_i^{(k)}$ ,  $\varepsilon_i^{(k)}$ ,  $\sigma^{(k)}$ ,  $\varepsilon^{(k)}$  – девиаторные и шаровые части тензоров напряжений и деформаций;  $s_{xz}^{(3)}$ ,  $\varepsilon_{xz}^{(3)}$  – тангенциальное напряжение и сдвиговая деформация в заполнителе;  $G_k(T_k)$ ,  $K_k(T_k)$  – температурно-зависимые модули упругости материала  $k$ -го слоя, вычисляемые по линейной

формуле Белла [4];  $\omega^{(k)}(\varepsilon_u^{(k)}, T_k)$  – термозависимая функция нелинейности (пластичности);  $\varepsilon_u^{(k)}$  – интенсивность деформаций;  $\alpha_{0k}$  – коэффициент линейного температурного расширения;  $T_k$  – температура в  $k$ -м слое.

Используя соотношения (6), выделим в тензоре напряжений упругие (индекс «e») и нелинейные (индекс «ω») слагаемые, которые будут включать и температурные добавки. Для рассматриваемого стержня получим:

в несущих слоях ( $k = 1, 2$ )

$$\begin{aligned} \sigma_x^{(k)} &= \sigma_x^{(k)e} - \sigma_x^{(k)\omega}, \quad \sigma_x^{(k)e} = 2G_k \varepsilon_x^{(k)} + 3K_k \varepsilon^{(k)} = K_k^+ \varepsilon_x^{(k)}, \\ \sigma_x^{(k)\omega} &= 2G_k \varepsilon_x^{(k)} \omega_k + 3K_k \alpha_{0k} T_k = \frac{4}{3} G_k \varepsilon_x^{(k)} \omega_k + 3K_k \alpha_{0k} T_k; \end{aligned}$$

в заполнителе

$$\begin{aligned} \sigma_x^{(3)} &= \sigma_x^{(3)e} - \sigma_x^{(3)\omega}, \quad \sigma_x^{(3)e} = 2G_3 \varepsilon_x^{(3)} + 3K_3 \varepsilon^{(3)} = K_3^+ \varepsilon_x^{(3)} + K_3^- \varepsilon_z^{(3)}, \\ \sigma_x^{(3)\omega} &= 2G_3 \varepsilon_x^{(3)} \omega_3 + 3K_3 \alpha_{03} T_3 = \frac{2}{3} G_3 (2\varepsilon_x^{(3)} - \varepsilon_z^{(3)}) \omega_3 + 3K_3 \alpha_{03} T_3, \\ \sigma_z^{(3)} &= \sigma_z^{(3)e} - \sigma_z^{(3)\omega}, \quad \sigma_z^{(3)e} = 2G_3 \varepsilon_z^{(3)} + 3K_3 \varepsilon^{(3)} = K_3^+ \varepsilon_z^{(3)} + K_3^- \varepsilon_x^{(3)}, \\ \sigma_z^{(3)\omega} &= 2G_3 \varepsilon_z^{(3)} \omega_3 + 3K_3 \alpha_{03} T_3 = \frac{2}{3} G_3 (2\varepsilon_z^{(3)} - \varepsilon_x^{(3)}) \omega_3 + 3K_3 \alpha_{03} T_3, \\ \sigma_{xz}^{(3)} &= \sigma_{xz}^{(3)e} - \sigma_{xz}^{(3)\omega}, \quad \sigma_{xz}^{(3)e} = 2G_3 \varepsilon_{xz}^{(3)} = 2G_3 \varepsilon_{xz}^{(3)}, \\ \sigma_{xz}^{(3)\omega} &= 2G_3 \varepsilon_{xz}^{(3)} \omega_3 = 2G_3 \varepsilon_{xz}^{(3)} \omega_3, \quad K_k^+ = K_k + \frac{4}{3} G_k, \quad K_k^- = K_k - \frac{2}{3} G_k. \end{aligned} \tag{7}$$

Проведя подобную (7) операцию с внутренними усилиями (2), получим

$$\begin{aligned} N_x^{(k)} &= N_x^{(k)e} - N_x^{(k)\omega}, \quad N_z^{(3)} = N_z^{(3)e} - N_z^{(3)\omega}, \quad M_x^{(k)} = M_x^{(k)e} - M_x^{(k)\omega} \quad (k = 1, 2, 3), \\ M_{xz}^{(3)} &= M_{xz}^{(3)e} - M_{xz}^{(3)\omega}, \quad Q^{(3)} = Q^{(3)e} - Q^{(3)\omega}. \end{aligned} \tag{8}$$

Линейные (индекс «e») и дополнительные (индекс «ω») составляющие во внутренних усилиях (8) вычисляются по формулам (2) с учетом соотношений (7). Температурные слагаемые будут присутствовать лишь в величинах  $N_x^{(k)\omega}$ ,  $M_x^{(k)\omega}$ .

Обобщенные усилия, введенные в (4), таким же способом разбиваются на линейные и нелинейные составляющие. Входящие в них линейные (индекс «e») и дополнительные (индекс «ω») слагаемые вычисляются через деформации с помощью формул (7). Подставим в полученные соотношения выражения деформаций через искомые перемещения и отправим их в (3). В результате получим систему нелинейных дифференциальных уравнений в перемещениях, описывающую деформирование упругопластического трехслойного стержня в температурном поле. Для ее решения применяется метод упругих решений, что позволяет записать ее в следующем итерационном виде:

$$\begin{aligned} a_1 u_1^n - a_1 u_2^n - a_4 u_1^{n,xx} - a_5 u_2^{n,xx} + a_2 w_1^n, x + a_3 w_2^n, x - 2a_6 w_1^n, xxx + a_7 w_2^n, xxx &= p + p_\omega^{(n-1)}, \\ -a_1 u_1^n + a_1 u_2^n - a_5 u_1^{n,xx} - a_9 u_2^{n,xx} - a_{10} w_1^n, x - a_{17} w_2^n, x - a_6 w_1^n, xxx + 2a_7 w_2^n, xxx &= h_\omega^{(n-1)}, \\ -a_2 u_1^n, x + a_{10} u_2^n, x + 2a_6 u_1^n, xxx + a_6 u_2^n, xxx + a_{11} w_1^n, xx - a_{12} w_2^n, xx + \\ a_{15} w_1^n, xxx - a_{16} w_2^n, xxx + a_8 w_1^n - a_8 w_2^n &= q + q_\omega^{(n-1)}, \\ -a_3 u_1^n, x + a_{17} u_2^n, x - a_7 u_1^n, xxx - 2a_7 u_2^n, xxx - a_{12} w_1^n, xx + a_{14} w_2^n, xx - \\ a_{16} w_1^n, xxx + a_{13} w_2^n, xxx - a_8 w_1^n + a_8 w_2^n &= g_\omega^{(n-1)}, \end{aligned} \tag{9}$$

где  $n$  – номер линейного приближения;  $q_t$  – температурные добавки;  $a_1, \dots, a_{17}$  – коэффициенты, зависящие от геометрических и упругих характеристик материалов слоев;  $p_\omega^{(n-1)}$ ,  $h_\omega^{(n-1)}$ ,  $q_\omega^{(n-1)}$ ,  $g_\omega^{(n-1)}$  – дополнительные нагрузки, в которых собраны все нелинейные и температурные добав-

ки, они на первом шаге приближения принимаются равными нулю ( $\omega_k^{(1)} = 0$ ), а в дальнейшем вычисляются по результатам предыдущей итерации.

Применение сформулированного метода термоупругих решений позволяет на каждом шаге приближения нелинейную краевую задачу сводить к соответствующей линейной задаче термоупругости (9) с дополнительными нагрузками. Первым приближением будет служить решение задачи термоупругости.

Граничные кинематические условия (5) должны выполняться на каждом шаге итерации:

$$w_k^n = u_{k,x}^n = w_{k,xx}^n = 0. \quad (10)$$

**Решение краевой задачи.** Решение системы дифференциальных уравнений (9) принимается в виде разложения в тригонометрические ряды, которые автоматически удовлетворяют граничным условиям (10):

$$\begin{aligned} u_1^n &= \sum_{m=1}^{\infty} U_{1m}^n \cos\left(\frac{\pi mx}{l}\right), & u_2^n &= \sum_{m=1}^{\infty} U_{2m}^n \cos\left(\frac{\pi mx}{l}\right), \\ w_1^n &= \sum_{m=1}^{\infty} W_{1m}^n \sin\left(\frac{\pi mx}{l}\right), & w_2^n &= \sum_{m=1}^{\infty} W_{2m}^n \sin\left(\frac{\pi mx}{l}\right), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $U_{1m}^n, U_{2m}^n, W_{1m}^n, W_{2m}^n$  – неизвестные амплитуды перемещений.

Поперечная нагрузка и дополнительные усилия в слоях также представляются в виде разложений в тригонометрические ряды, например, при  $q(x) = q_0 = \text{const}$ , получим

$$q = \sum_{m=1}^{\infty} q_m \sin\left(\frac{\pi mx}{l}\right), \quad q_m = \frac{2}{l} \int_0^l q(x) \sin\left(\frac{\pi mx}{l}\right) dx, \quad q_m = \frac{2q_0}{\pi m} (1 - \cos(\pi m)). \quad (12)$$

После подстановки полученных коэффициентов, типа (12) и перемещений (11), в уравнения равновесия (9) получим систему линейных алгебраических уравнений для определения искомым амплитуд  $U_{1m}^n, W_{1m}^n, U_{2m}^n, W_{2m}^n$ . Ее решение не представляет трудностей.

**Численные результаты.** Численные исследования проведены для трехслойного стержня, слои которого набраны из материалов Д16Т–фторопласт–Д16Т, механические и теплофизические параметры которых приведены в [4]. Относительные толщины слоев  $h_1 = 0,04, h_2 = 0,02, h_3 = 0,18$ . Расчетная температура на поверхности стержня в момент времени  $t = 60$  мин при  $q_1 = 5000$  Дж / (м<sup>2</sup> · с) достигала 540 К. Интенсивность равномерно распределенной нагрузки  $q_0 = -5$  МПа ( $p = 0$ ).

При суммировании рядов (11) удерживались 100 членов, хотя отличие результата от суммы первых восьми слагаемых не превышало 0,1 %. В методе упругих решений достаточно было 5 итераций, так как отличие от значений перемещений на последующем шаге было менее 0,2 %.

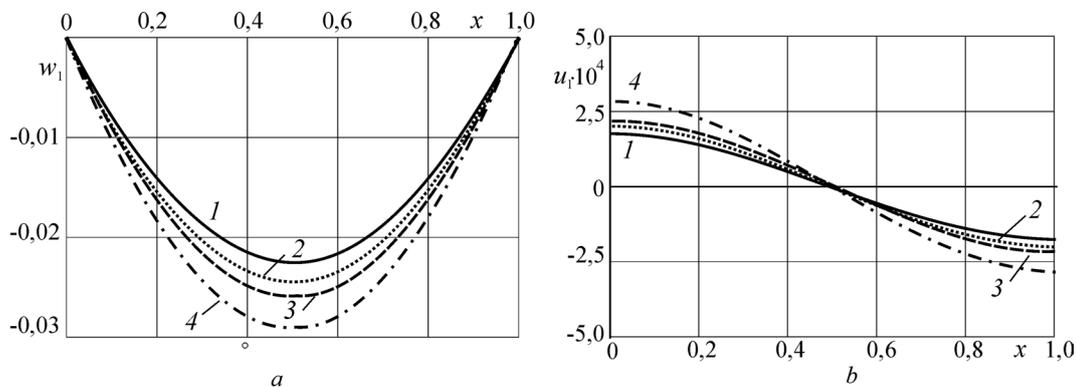


Рис. 2. Изменение перемещений вдоль оси стержня  
Fig. 2. Change in the displacements of the rod along the axis

На рис. 2 показано изменение вдоль оси стержня:  $a$  – прогиб,  $b$  – продольное перемещение в первом слое, 1 – упругий стержень, 2 – упругопластический, 3 – термоупругий, 4 – термоупругопластический.

Температурное воздействие увеличивает упругие перемещения на 12–15 %. С учетом нелинейности эта разница достигает 26–30 %, что обусловлено влиянием температуры на механические свойства материалов.

**Заключение.** Предложенная постановка краевой задачи и методика общего построения решения уравнений равновесия физически нелинейных трехслойных стержней со сжимаемым заполнителем позволяют исследовать их напряженно-деформированное состояние при деформировании в температурном поле в случае непрерывных и локальных нагрузок. Численные расчеты показали существенное влияние температуры и физической нелинейности на перемещения и напряжения в стержне.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T16P-010).

**Acknowledgements.** The work has been financially supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Grant T16P-010).

### Список использованных источников

1. Болотин, В. В. Механика многослойных конструкций / В. В. Болотин, Ю. Н. Новичков. – М.: Машиностроение, 1980. – 375 с.
2. Плескачевский, Ю. М. Механика трехслойных стержней и пластин, связанных с упругим основанием / Ю. М. Плескачевский, Э. И. Старовойтов, Д. В. Леоненко. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 560 с.
3. Плескачевский, Ю. М. Динамика металлополимерных систем / Ю. М. Плескачевский, Э. И. Старовойтов, А. В. Яровая. – Минск: Бел. наука, 2004. – 386 с.
4. Старовойтов, Э. И. Деформирование трехслойных физически нелинейных стержней / Э. И. Старовойтов, Д. В. Леоненко, Л. Н. Рабинский. – М.: Изд-во МАИ, 2016. – 184 с.
5. The oblique impact response of composite sandwich plates / I. Ivañez [et al.] // Composite Structures. – 2015. – N 133. – P. 1127–1136. doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.08.035
6. Grover, N. An inverse trigonometric shear deformation theory for supersonic flutter characteristics of multilayered composite plates / N. Grover, B. N. Singh, D. K. Maiti // Aerospace Science and Technology. – 2016. – N 52. – P. 41–51. doi.org/10.1016/j.ast.2016.02.017
7. Kuznetsova, E. L. Natural vibrations of three-layer circular cylindrical shells in an elastic medium / E. L. Kuznetsova, D. V. Leonenko, E. I. Starovoitov // Mechanics of Solids. – 2015. – Vol. 50, N 3. – P. 359–366. doi.org/10.3103/s0025654415030127
8. Старовойтов, Э. И. Исследование спектра частот трехслойной цилиндрической оболочки с упругим наполнителем / Э. И. Старовойтов, Д. В. Леоненко // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2015. – Т. 21, № 2. – С. 162–169.
9. Старовойтов, Э. И. Резонансные колебания трехслойной цилиндрической оболочки с упругим наполнителем / Э. И. Старовойтов, Д. В. Леоненко // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2016. – Т. 22, № 1. – С. 60–68.
10. Starovoitov, E. I. Natural vibrations of a composite cylindrical shells with an elastic filler / E. I. Starovoitov, D. V. Leonenko, L. N. Rabinskiy // Composites: Mechanics, Computations, Applications. – 2016. – Vol. 7, N 2. – P. 119–133. doi.org/10.1615/compmechcomputappltj.v7.i2.30
11. Leonenko, D. V. Thermal impact on a circular sandwich plate on an elastic foundation / D. V. Leonenko, E. I. Starovoitov // Mechanics of Solids. – 2012. – Vol. 47, N 1. – P. 111–118. doi.org/10.3103/s0025654412010116
12. Gorshkov, A. G. Cyclic loading of elastic-plastic bodies in neutron flux / A. G. Gorshkov, E. I. Starovoitov, A. V. Yarovaya // Mechanics of Solids. – 2001. – Vol. 36, N 1. – P. 64–69.
13. Leonenko, D. V. Thermoplastic strain of circular sandwich plates on an elastic base / D. V. Leonenko, E. I. Starovoitov // Mechanics of Solids. – 2009. – Vol. 44, N 5. – P. 744–755. doi.org/10.3103/s0025654409050112
14. Starovoitov, E. I. Deformation of a three-layer elastoplastic beam on an elastic foundation / E. I. Starovoitov, D. V. Leonenko // Mechanics of Solids. – 2011. – Vol. 46, N 2. – P. 291–298. doi.org/10.3103/s002565441102018x
15. Старовойтов, Э. И. Переменное деформирование трехслойного стержня локальной синусоидальной нагрузкой / Э. И. Старовойтов, Д. В. Леоненко, М. А. Журавков // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2016. – № 1. – С. 19–28.

### References

1. Bolotin V. V., Novichkov Yu. N. *Mechanics of layered structures*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1980. 375 p. (in Russian).
2. Pleskachevsky Yu. M., Starovoitov E. I., Leonenko D. V. *Mechanics of three-layered bars and plates connected to an elastic foundation*. Moscow, Fizmatlit, 2011. 560 p. (in Russian).

3. Pleskachevsky Yu. M., Starovoitov E. I., Yarovaya A. V. *Dynamics of metal-polymeric systems*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2004. 386 p. (in Russian).
4. Starovoitov E. I., Leonenko D. V., Rabinsky L. N. *Deformation of three-layer physically nonlinear bars*. Moscow, Publishing house of the Moscow Aviation Institute (MAI), 2016. 184 p. (in Russian).
5. Ivañez I., Moure M. M., Garcia-Castillo S. K., Sanchez-Saez S. The oblique impact response of composite sandwich plates. *Composite Structures*, 2015, no. 133, pp. 1127–1136. doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.08.035
6. Grover N., Singh B. N., Maiti D. K. An inverse trigonometric shear deformation theory for supersonic flutter characteristics of multilayered composite plates. *Aerospace Science and Technology*, 2016, vol. 52, pp. 41–51. doi.org/10.1016/j.ast.2016.02.017
7. Kuznetsova E. L., Leonenko D. V., Starovoitov E. I. Natural vibrations of three-layer circular cylindrical shells in an elastic medium. *Mechanics of Solids*, 2015, vol. 50, no. 3, pp. 359–366. doi.org/10.3103/s0025654415030127
8. Starovoitov E. I., Leonenko D. V. Investigation of the frequency spectrum of a three-layered cylindrical shell with an elastic filler. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktii = Mechanics of composite materials and structures*, 2015, vol. 21, no. 2, pp. 162–169 (in Russian).
9. Starovoitov E. I., Leonenko D. V. Resonance oscillations of a three-layered cylindrical shell with an elastic filler. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktii = Mechanics of composite materials and structures*, 2016, vol. 22, no. 1, pp. 60–68 (in Russian).
10. Starovoitov E. I., Leonenko D. V., Rabinskiy L. N. Natural vibrations of a composite cylindrical shells with an elastic filler. *Composites: Mechanics, Computations, Applications*, 2016, vol. 7, no. 2, pp. 119–133. doi.org/10.1615/compmechcomputapplintj.v7.i2.30
11. Leonenko D. V., Starovoitov E. I. Thermal impact on a circular sandwich plate on an elastic foundation. *Mechanics of Solids*, 2012, vol. 47, no. 1, pp. 111–118. doi.org/10.3103/s0025654412010116
12. Gorshkov A. G., Starovoitov E. I., Yarovaya A. V. Cyclic loading of elastic-plastic bodies in neutron flux. *Mechanics of Solids*, 2001, vol. 36, no. 1, pp. 64–69.
13. Leonenko D. V., Starovoitov E. I. Thermoplastic strain of circular sandwich plates on an elastic base. *Mechanics of Solids*, 2009, vol. 44, no. 5, pp. 744–755. doi.org/10.3103/s0025654409050112
14. Starovoitov E. I., Leonenko D. V. Deformation of a three-layer elastoplastic beam on an elastic foundation. *Mechanics of Solids*, 2011, vol. 46, no. 2, pp. 291–298. doi.org/10.3103/s002565441102018x
15. Starovoitov E. I., Leonenko D. V., Zhuravkov M. A. The variable deformation of the three-layer rod by local sinusoidal load. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii = Fundamental and Applied Problems of Technics and technology*, 2016, no. 1, pp. 19–28 (in Russian).

### Информация об авторах

*Журавков Михаил Анатольевич* – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhuravkov@bsu.by.

*Леоненко Денис Владимирович* – д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор. Белорусский государственный университет транспорта (ул. Кирова, 34, 246653, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: leoden@tut.by.

*Плескачевский Юрий Михайлович* – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, советник председателя президиума. Национальная академия наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pleskym@mail.ru.

*Старовойтов Эдуард Иванович* – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет транспорта (ул. Кирова, 34, 246653, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: edstar0@yandex.by.

### Information about the authors

*Zhuravkov Michael Anatolievich* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhuravkov@bsu.by.

*Leonenko Denis Vladimirovich* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Professor. Belarusian State University of Transport (34, Kirov Str., 246653, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: leoden@tut.by.

*Pleskachevsky Yuri Mikhailovich* – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Advisor to Chairman of the Presidium. National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pleskym@mail.ru.

*Starovoitov Eduard Ivanovich* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department. Belarusian State University of Transport (34, Kirov Str., 246653, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: edstar0@yandex.by.

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 577.3:537.63

Поступило в редакцию 13.03.2017

Received 13.03.2017

**Б. Э. Кашевский, А. М. Жолудь, С. Б. Кашевский***Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь***МАГНИТОФОРЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА  
В РАЗБАВЛЕННОЙ СУСПЕНЗИИ ЭРИТРОЦИТОВ***(Представлено академиком О. Г. Пенязьковым)*

**Аннотация.** Особенности кислородного обмена отдельных эритроцитов изучены с помощью метода их магнитофоретической магнитометрии, основанного на регистрации траекторий движения клеток в микрожидкостной ячейке Хеле–Шоу при воздействии высокоградиентного магнитного поля. Впервые установлено, что в покоящейся разбавленной суспензии эритроцитов при атмосферном парциальном давлении кислорода степень оксигенации клеточного гемоглобина понижена в 4 раза по сравнению со стандартной оксигенацией гемоглобина крови. При этом приложение импульса сдвигового течения приводит к скачкообразному увеличению оксигенации до стандартного уровня, а восстановление низкого равновесного уровня оксигенации клеточного гемоглобина после прекращения течения происходит за время, измеряемое минутами. Полученные результаты выявляют новые особенности функционирования эритроцитов и могут найти применение для гематологической диагностики.

**Ключевые слова:** магнитофорез, суспензия эритроцитов, кислородный обмен, влияние течения

**Для цитирования:** Кашевский, Б. Э. Магнитофорез и особенности кислородного обмена в разбавленной суспензии эритроцитов / Б. Э. Кашевский, А. М. Жолудь, С. Б. Кашевский // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 103–109.

**Bronislav E. Kashevsky, Anton M. Zholud, Sergei B. Kashevsky***A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***MAGNETOPHORESIS AND OXYGEN EXCHANGE IN DILUTE SUSPENSION OF ERYTHROCYTES***(Communicated by Academician Oleg G. Penyazkov)*

**Abstract.** Oxygen exchange in single erythrocytes is studied with the use of magnetophoretic magnetometry based upon the registration of cell trajectories in a microfluidic Hele-Shaw cell under the action of high-gradient magnetic field. It is found that, at atmospheric conditions, the equilibrium oxygenation degree of cellular hemoglobin is four times smaller as against a standard level of blood hemoglobin. Also, an application of shear flow leads to an instantaneous increase of cellular hemoglobin oxygenation up to a standard level, and it takes minutes for a low equilibrium level to be re-established. These findings give a new notion as upon erythrocyte functions and may be of use for the hematocrit diagnosis.

**Keywords:** magnetophoresis, suspension of erythrocytes, oxygen exchange, flow effect

**For citation:** Kashevsky B. E., Zholud A. M., Kashevsky S. B. Magnetophoresis and oxygen exchange in dilute suspension of erythrocytes. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 103–109 (in Russian).

**Введение.** Более ста шестидесяти лет тому назад слабое силовое взаимодействие немагнитных в привычном смысле тел с магнитным полем позволило его открывателю, М. Фарадею, различить по магнитным свойствам большое число «немагнитных» материалов [1]. Помимо всего прочего, это положило начало магнитохимии, которая использует магнитную восприимчивость и близко связанные с ней величины для решения химических проблем [2]. В последнее время в связи с развитием микрожидкостных аналитических технологий [3–7] магнитный метод (в форме магнитофореза, т. е. движения частиц в жидкости под действием высокоградиентного магнитного поля) привлек заметный интерес для изучения и сепарации по магнитным свойствам слабомагнитных, в особенности биологических, микрочастиц. В области клеточного магнитофореза

особый интерес привлекает кровь, что связано не только с ее широким использованием в диагностике, но и со значительным для биологических систем различием магнитной восприимчивости лейкоцитов и деоксигенированных эритроцитов крови. Изучаются перспективы магнитофоретической сепарации цельной крови [3; 5], выделения ядросодержащих эритроцитов из крови беременных женщин [4], обогащения фракции зрелых эритроцитов, получаемых из стволовых клеток [6], выделения эритроцитов, пораженных малярией и содержащих парамагнитный продукт их жизнедеятельности, гемозоин [7].

Возможность сепарации клеток по магнитным свойствам стимулирует создание новых методов измерения этих свойств, использующих современные цифровые средства регистрации и обработки движения клеток в детерминированных магнитных и гидродинамических условиях. В [8] нами описана измерительная система, основанная на регистрации движения клеток в магнитофоретической ячейке Хеле–Шоу. С ее помощью, в частности, удалось обнаружить новый тип гранулярной неустойчивости одночастичной моды магнитофореза в суспензии парамагнитных эритроцитов [9], а также большой разброс эритроцитов по магнитной восприимчивости и, следовательно, по степени оксигенации инкапсулированного гемоглобина [10]. Этот разброс наблюдался в клеточных суспензиях, содержание кислорода в которых было искусственно понижено (путем выдержки образцов в атмосфере азота), и отсутствовал в суспензиях с повышенным (путем выдержки в чисто кислородной среде) содержанием кислорода. Представленное здесь исследование изначально имело целью изучение дисперсии эритроцитов по степени оксигенации клеточного гемоглобина в суспензиях с промежуточным (отвечающим равновесию с воздушной атмосферой) содержанием кислорода. Эксперименты, однако, выявили ряд новых особенностей кислородного обмена, проявляющихся в разбавленных эритроцитарных суспензиях. Они состоят в необычно низкой равновесной оксигенации клеточного гемоглобина и влиянии на оксигенацию клеток сдвигового течения клеточной суспензии. Изучение этих явлений и составило содержание работы.

**Материалы и методы исследования.** В экспериментах использован магнитоцитометр [8], обеспечивающий видеорегистрацию и обработку двумерного движения клеток, возникающего в вертикальном щелевом канале под действием силы тяжести и поперечной магнитной силы, создаваемой приложенным в плоскости канала сильным однородным магнитным полем и намагниченным им цилиндрическим ферромагнитным стержнем, примыкающим к вертикальному торцу канала. Исследуемая клеточная суспензия подается в измерительный канал вручную с помощью микрошприца. Схема микрожидкостной системы и измерительной ячейки магнитоцитометра представлена на рис. 1. Размеры щелевого канала измерительной ячейки  $l$  составляют  $0,12 \times 1 \times 20$  мм, диаметр ферромагнитного стержня равен 1 мм, напряженность однородного магнитного поля между полюсами магнита составляет 9600Э, объем микрошприца 100 мкл, объем иглы микрошприца 3,5 мкл, объем щелевого канала 2,4 мкл, ширина/высота области регистрации 1/2,5 мм. Стекланный микрошприц с иглой из нержавеющей стали герметично устанавливается через силиконовый уплотнитель над измерительным щелевым каналом и служит для подачи в канал исследуемой клеточной суспензии. Регистрация движения клеток производится при закрытом клапане 9. Оптико-механическая система магнитоцитометра изготовлена УП ЛЭМТ и позволяет вдвигать и выдвигать ячейку вместе с цифровым микроскопом в межполюсное пространство. Съемка производится с частотой 1 кадр в секунду. Программа обработки видеофильмов выполняет восстановление траекторий движения клеток, отбраковывает промахи и определяет, путем подгонки зарегистрированной траектории каждой клетки теоретической кривой, величину относительной удельной магнитной восприимчивости, определяемой соотношением [8]

$$\kappa = \frac{\chi - \chi_0}{\rho - \rho_0},$$

где  $\chi$ ,  $\chi_0$  – магнитные восприимчивости, а  $\rho$ ,  $\rho_0$  – плотности клетки и несущей жидкости. Для определения степени оксигенации  $S$  эритроцитарного гемоглобина по его измеренной удельной магнитной восприимчивости используем соотношение, полученное в [10]:

$$S = [\chi_{\text{deoxy}} - \chi_0 - \kappa(\rho - \rho_0)] / \Delta\chi,$$

где  $\Delta\chi = \chi_{\text{deoxy}} - \chi_{\text{oxy}} = 0,264 \cdot 10^{-6}$  – разница магнитных восприимчивостей деоксигенированного и оксигенированного гемоглобина;  $\chi_{\text{deoxy}} = -0,472 \cdot 10^{-6}$  – магнитная восприимчивость деоксигенированного гемоглобина;  $\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$  – плотность эритроцитов;  $\rho = 1,005 \text{ г/см}^3$  – плотность физиологического раствора;  $\chi_0 = -0,72 \cdot 10^{-6}$  – магнитная восприимчивость физраствора, которую принимаем равной восприимчивости воды.

Контроль гидродинамических условий, возникающих при подаче исследуемой суспензии эритроцитов в область регистрации, осуществляется следующим образом. Перед забором суспензии в микрошприц набирается определенный объем воздуха  $V_0$ , образующий над суспензией воздушный столбик 8 (рис. 1, а). Столбик воздуха 8 сжимается поршнем 5 при закрытом клапане 9 на некоторый объем  $\Delta V$ , а подача суспензии эритроцитов в измерительный микроканал осуществляется путем резкого открытия клапана 9. При условии, что вызываемое расширением воздуха течение ламинарное и квазиравновесное, объемный расход суспензии, с учетом уравнения состояния идеального газа, описывается соотношением

$$Q = k\Delta P \equiv kP_0(V_0 / V - 1), \quad (1)$$

где  $P_0$  – атмосферное давление;  $\Delta P$  – избыточное давление в столбике воздуха над суспензией;  $k$  – эмпирическая постоянная. Используя очевидное соотношение  $Q = dV / dt$ , уравнение (1) приводится к уравнению для  $V(t)$ , решение которого с начальным условием  $V|_{t=0} = V_0 - \Delta V$  имеет вид

$$V - V_0 + \Delta V + V_0 \ln[(V_0 - V) / \Delta V] = -kP_0 t. \quad (2)$$

Константа  $k = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3/(\text{Па} \cdot \text{с})$  определена экспериментально путем видеорегистрации изменения объема воздуха (высоты воздушного столбика) с момента открытия клапана и сопоставления результата регистрации с зависимостью (2). Соотношения (1) и (2) позволяют определить максимальный (на старте движения суспензии) расход  $Q_{\text{max}}$  и характерное время течения  $\theta$  соотношениями

$$Q_{\text{max}} = kP_0\Delta V / V_0, \theta = V_0 / kP_0.$$

После прекращения течения в области регистрации оказываются клетки, доставленные из области, лежащей вверх по течению и отстоящей на объем  $\Delta V$  замещенной суспензии. В экспериментах использованы  $\Delta V$  равные 2 и 3 мкл. При этом в область регистрации попадают клетки из иглы микрошприца. Принимая, что скорость суспензии имеет пуазелевский профиль, будем характеризовать течение максимальной (в начале течения на стенке иглы микрошприца с внутренним диаметром  $d = 0,33 \text{ мм}$ ) скоростью сдвига  $\dot{\gamma} = 32Q_{\text{max}} / \pi d^3$  и максимальным напряжением сдвига  $\tau = \eta\dot{\gamma}$  ( $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$  – вязкость физраствора). Характеристики использованных в экспериментах течений представлены в таблице.

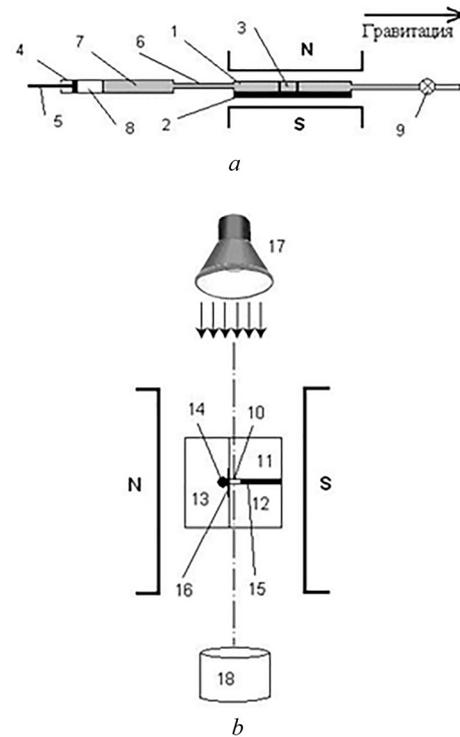


Рис. 1. Схема микрожидкостной системы (а) и магнитофоретической измерительной ячейки (b) магнитоцитометра [8]: 1 – измерительная ячейка; 2, 14 – ферромагнитный стержень, 3 – область регистрации; 4 – микрошприц; 5 – поршень; 6 – игла; 7 – исследуемая клеточная суспензия; 8 – воздух; 9 – клапан; 10 – щелевой канал; 11–13 – детали из оптического стекла К-8; 15, 16 – вставки из алюминиевой фольги; 17 – светодиодная подсветка; 18 – объектив USB микроскопа; N, S – полюса магнита

Fig. 1. Scheme of microfluidic system (a) and magnetophoretic measuring cells (b) of the magnetocytometer [8]: 1 – measuring cell; 2, 14 – ferromagnetic bar, 3 – registration region; 4 – microsyringe; 5 – piston; 6 – needle; 7 – test cellular suspension; 8 – air; 9 – valve; 10 – slot channel; 11–13 – optical glass parts K-8; 15, 16 – aluminum foil inserts; 17 – LED lights; 18 – USB microscope objective; N, S – magnet poles

**Параметры течения суспензии**  
**Suspension flow parameters**

Параметр Parameter	№ течения No. flow							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_0$ , мкл	12	12	24	24	48	48	80	80
$\Delta V$ , мкл	3	2	3	2	3	2	3	2
$\tau_0$ , Па	16,7	10,0	7,1	4,5	3,3	2,2	2,0	1,3
$\theta$ , с	0,07	0,07	0,14	0,14	0,27	0,27	0,45	0,45

Течение 1, приведенное в таблице, создает в суспензии вязкие напряжения, которые, согласно литературным данным [11], превышают напряжения, существующие в кровеносной системе человека. Напряжения в течении 2 лежат на границе возможного, а в течениях 3–8 – в физиологической области.

Объектом исследования служили образцы капиллярной крови и стабилизированной венозной крови взрослых доноров, разведенной перед экспериментом таким образом, чтобы конечная концентрации эритроцитов соответствовала 1,5 млн/мл в фосфатном буфере (137 ммоль/л NaCl, 2,7 ммоль/л KCl, 10 ммоль/л  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 7,4). Эксперименты проводили при комнатных условиях (19–20 °C/745 мм рт. ст.). Образцы суспензий объемом около 1 мл готовились и хранились в контакте с атмосферой.

**Результаты и их обсуждение.** В первой серии экспериментов исследованы 9 образцов стабилизированной цитратом натрия венозной крови взрослых доноров. Кровь хранилась до момента разбавления в течение 1–3 ч при температуре 5 °C. Порции суспензии эритроцитов подавались в область наблюдения щелевого канала измерительной ячейки с помощью течений 1 или 2 (таблица). На рис. 2 представлены 1-минутные траектории эритроцитов, зарегистрированные в одном из образцов непосредственно (рис. 2, *a*) и через 15 мин (рис. 2, *b*) после подачи суспензии в область наблюдения импульсом течения 1 (таблица).

В равновесном состоянии (после длительного пребывания клеточной суспензии в покое) клетки демонстрируют (рис. 2, *b*) ярко выраженный парамагнетизм – движутся к намагниченному стержню (влево) со значительной (в сравнении с седиментацией) скоростью. Регистрация магнитофореза клеток, выполненная сразу по завершении течения суспензии, показывает, что парамагнитный тип поведения клеток в результате течения суспензии сменился диамагнитным (рис. 2, *a*). Подчеркнем, что описанное поведение воспроизводится каждый раз, когда по достижении равновесия в область регистрации подается новая порция суспензии. Эти данные со всей очевидностью свидетельствуют о кардинальном влиянии течения суспензии эритроцитов на их магнитные свойства.



Рис. 2. Магнитофоретические траектории эритроцитов, зарегистрированные сразу (*a*) и через 15 мин (*b*) после импульса течения 1 (таблица)

Fig. 2. Magnetophoretic trajectories of erythrocytes registered at once (*a*) and in 15 min (*b*) after flow impulse 1 (Table)

Визуально регистрируемые изменения магнитных свойств эритроцитов можно связать исключительно с изменениями степени оксигенации содержащегося в них гемоглобина. Как известно [12], магнитная восприимчивость самого гемоглобина значительно превышает восприимчивость оксигенированной молекулы: при присоединении кислорода она теряет четыре неспаренных электрона с параллельными спинами.

Характер изменения степени оксигенации клеточного гемоглобина после приложения

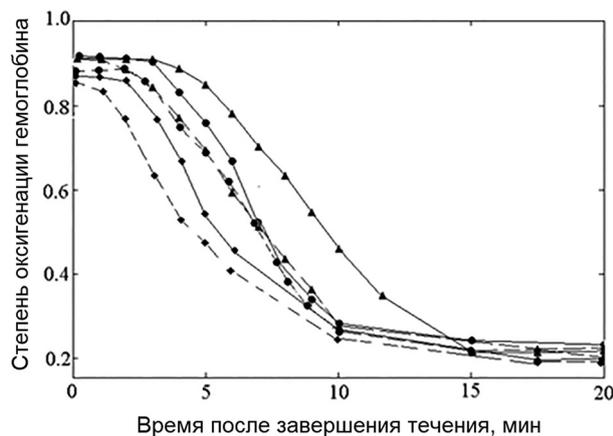


Рис. 3. Изменение со временем средней степени оксигенации гемоглобина эритроцитов венозной крови трех доноров (точки разной формы) после доставки суспензии в область регистрации течением 1 (сплошные линии) и течением 2 (пунктирные линии)

Fig. 3. Time variation of the mean degree of erythrocyte hemoglobin oxygenation of three donors (points of different shape) after suspension delivered by flow 1 (solid lines) and by flow 2 (dotted lines) into the registration region

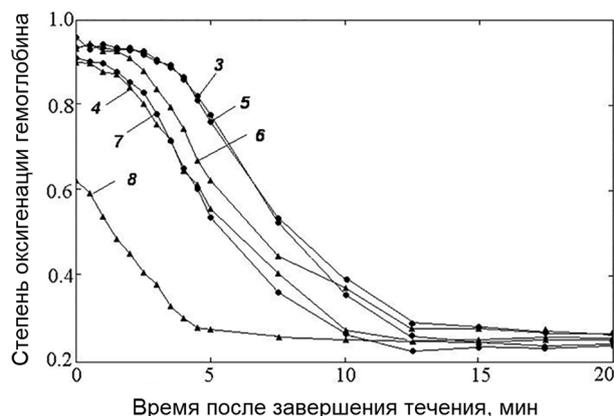


Рис. 4. Изменение со временем средней степени оксигенации гемоглобина эритроцитов свежеприготовленной разбавленной капиллярной крови, доставленной в область регистрации различными импульсами течения. Номера кривых соответствует номеру течения в таблице

Fig. 4. Time variation of the mean degree of erythrocyte hemoglobin oxygenation of freshly prepared capillary blood delivered by different flow impulses into the registration region. Curve numbers correspond to the flow number in Table

течения определяли путем обработки 30-секундных видеозаписей движения эритроцитов, которые проводились в течение 20 мин с интервалами 1–5 мин, во время которых измерительная ячейка выдвигалась из области магнитного поля. Эффект гидродинамической оксигенации клеточного гемоглобина наблюдался во всех экспериментах. Результаты определения средней (по 100–200 клеткам) степени оксигенации гемоглобина для трех образцов представлены на рис. 3. Средняя степень оксигенации клеточного гемоглобина сразу после течения составляла около 90 % и в течение 15 мин уменьшалась до примерно 25 %. Как видим, динамика деоксигенации гемоглобина по завершении течения суспензии описывается сигмоидной кривой с этапами задержки и последующего экспоненциального уменьшения.

В следующей серии экспериментов, выполненных с эритроцитами капиллярной крови, изолированной из пальца одного из авторов, использованы менее интенсивные течения, в которых напряжения сдвига находились в физиологических пределах. Результаты показывают (рис. 4), что описанное выше влияние течения на оксигенацию эритроцитов сохраняется и при меньших напряжениях сдвига. Резкое уменьшение этого влияния зарегистрировано (рис. 4) при переходе к течению 8 с очень малым сдвиговым напряжением,  $\tau_0 = 1,3$  Па. Отметим также, что, как показали самые первые эксперименты, выполненные в специально изготовленной термокамере, описанный эффект течения сохраняется и при физиологической температуре 37 °С.

**Вывод.** Несмотря на то что эритроциты, в силу их важной физиологической роли, доступности и относительной простоты состава и строения, являются наиболее изученным биологическим объектом, широко используемым в клинической диагностике, выяснение механизмов кислородного обмена эритроцитов с применением различных методов по-прежнему является актуальной задачей. Примененный в данной работе магнитофоретический метод позволил обнаружить новые весьма интересные особенности, которые они могут проявлять в процессах кислородного обмена. Оказалось, что равновесный (в покоящейся суспензии) уровень оксигенации эритроцитов в микроканале измерительной системы гораздо ниже уровня, ожидаемого при атмосферном парциальном давлении кислорода из стандартной кривой оксигенации гемоглобина. Неожиданной оказалась также реакция эритроцитов на сдвиговое течение суспензии: импульс течения суспензии в микроканале измерительной системы приводит к скачкообразному увеличению степени оксигенации клеточного гемоглобина почти до вышеупомянутого ожидаемого уровня, а восстановление низкого уровня

оксигенации гемоглобина после прекращения течения суспензии происходит за длительное время, измеряемое минутами.

На первый взгляд, обнаруженные явления противоречат общепринятым представлениям, но на самом деле лишь дополняют их. Стандартные данные об оксигенации клеточного гемоглобина получены для концентрированных суспензий [13], а здесь исследованы сильно разбавленные. Очевидно, что деоксигенация клеточного гемоглобина в концентрированных суспензиях и в цельной крови, подобная той, что мы наблюдаем в сильно разбавленной суспензии, невозможна, поскольку равновесное содержание кислорода в плазме составляет малую толику газа, связанного гемоглобином, и переход даже малой части кислорода из клеток в плазму повысил бы напряжение кислорода в ней многократно. В наших экспериментах связанный гемоглобином кислород составляет лишь около 1 % от растворенного в несущей жидкости. По существу, наш метод позволил получить новые сведения об особенностях оксигенации гемоглобина в уединенных эритроцитах. Мы надеемся, что магнитофоретическое исследование кислородного обмена в уединенных эритроцитах может иметь как теоретическое значение, для лучшего понимания процессов функционирования клетки и всей системы транспорта кислорода, так и практическое, для чего предстоит выявить значение регистрируемых свойств эритроцитов для гематологической диагностики.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность канд. биол. наук И. В. Горудко за предоставление материалов для исследования и ценные замечания по тексту сообщения.

**Acknowledgements.** The authors are grateful to Ph. D. (Biology) I. V. Gorudko for providing materials for the study and valuable comments on the text of the article.

#### Список использованных источников

1. Faraday M. *Experimental research in electricity*. London: R. Taylor and W. Frances, 1955. – Vol. 3.
2. Selwood P. W. *Magnetochemistry*. New York: Interscience Publishers, 1943; Verlag: Swinburn PR., 2008.
3. Six-stage cascade paramagnetic mode magnetophoretic separation system for human blood samples / Y. Jung [et al.] // *Biomed. Microdevices*. – 2010. – Vol. 12, N 4. – P. 637–645. doi.org/10.1007/s10544-010-9416-3
4. A microfluidics approach for the isolation of nucleated red blood cells (NRBCs) from the peripheral blood of pregnant women / R. Huang [et al.] // *Prenat. Diagn.* – 2008. – Vol. 28, N 10. – P. 892–899. doi.org/10.1002/pd.2079
5. Furlani, E. P. Magnetophoretic separation of blood cells at the microscale / E. P. Furlani // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 40, N 5. – P. 1313–1319. doi.org/10.1088/0022-3727/40/5/001
6. Erythrocyte Enrichment in Hematopoietic Progenitor Cell Cultures Based on Magnetic Susceptibility of the Hemoglobin / X. Jin [et al.] // *Plos ONE*. – 2012. – Vol. 7, N 8. – e39491. doi.org/10.1371/journal.pone.0039491
7. Magnetic Separation of Malaria-Infected Red Blood Cells in Various Developmental Stages / Jeonghun Nam [et al.] // *Anal. Chem.* – 2013. – Vol. 85, N 15. – P. 7316–7323. doi.org/10.1021/ac4012057
8. Kashevsky, B. E. Magnetophoretic trajectory tracking magnetometry: A new technique for assessing magnetic properties of submagnetic microparticles and cells / B. E. Kashevsky, A. M. Zholud, S. B. Kashevsky // *Rev. of Scientific Instruments*. – 2012. – Vol. 83, N 7. – P. 075104-1–075104-10. doi.org/10.1063/1.4732814
9. Kashevsky, B. E. Hydrodynamic instability in a magnetically driven suspension of paramagnetic red blood cells / B. E. Kashevsky, A. M. Zholud, S. B. Kashevsky // *Soft Matter*. – 2015. – Vol. 11, N 33. – P. 6547–6551. doi.org/10.1039/c5sm01311a
10. Магнитофоретический метод исследования распределения эритроцитов по степени оксигенации гемоглобина / Б. Э. Кашевский [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2015. – Т. 59, № 1. – С. 58–62.
11. Kameneva, M. V. *Handbook of hemorheology and hemodynamics* / M. V. Kameneva, J. F. Antaki. – Amsterdam: IOS Press, 2007. – 215 p.
12. Pauling, L. The Magnetic Properties and Structure of Hemoglobin, Oxyhemoglobin and Carbonmonoxyhemoglobin / L. Pauling, C. D. Coryell // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 1936. – Vol. 22, N 4. – P. 210–216. doi.org/10.1073/pnas.22.4.210
13. Severinghaus, J. W. Oxyhemoglobin dissociation curve correction for temperature and pH variation in human blood / J. W. Severinghaus // *J. Appl. Physiol.* – 1958. – Vol. 12. – P. 485–486.

#### References

1. Faraday M. *Experimental research in electricity*. London, R. Taylor and W. Frances, 1955, vol. 3.
2. Selwood P. W. *Magnetochemistry*. New York, Interscience Publ., 1943; Verlag, Swinburn PR., 2008.
3. Jung Y., Choi Y., Han K.-H., Bruno A. Frazier Six-stage cascade paramagnetic mode magnetophoretic separation system for human blood samples. *Biomedical Microdevices*, 2010, vol. 12, no. 4, pp. 637–645. doi.org/10.1007/s10544-010-9416-3
4. Huang R., Barber T. A., Schmidt M. A., Tompkins R. G., Toner M., Bianchi D. W., Kapur R., Flejter W. L. A microfluidics approach for the isolation of nucleated red blood cells (NRBCs) from the peripheral blood of pregnant women. *Prenatal Diagnosis*, 2008, vol. 28, no. 10, pp. 892–899. https://doi.org/10.1002/pd.2079

5. Furlani E. P. Magnetophoretic separation of blood cells at the microscale. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, vol. 40, no. 5, pp. 1313–1319. doi.org/10.1088/0022-3727/40/5/001
6. Jin X., Abbot S., Zhang X., Kang L., Voskinarian-Berse V., Zhao R., Kameneva M. V., Moore L. R., Chalmers J. J., Zborowski M. Erythrocyte Enrichment in Hematopoietic Progenitor Cell Cultures Based on Magnetic Susceptibility of the Hemoglobin. *Plos ONE*, 2012, vol. 7, no. 8, e39491. doi.org/10.1371/journal.pone.0039491
7. Jeonghun Nam, Hui Huang, Hyunjung Lim, Chaeseung Lim, Sehyun Shin. Magnetic Separation of Malaria-Infected Red Blood Cells in Various Developmental Stages. *Analytical Chemistry*, 2013, vol. 85, no. 15, pp. 7316–7323. doi.org/10.1021/ac4012057
8. Kashevsky B. E., Zholud A. M., Kashevsky S. B. Magnetophoretic trajectory tracking magnetometry: A new technique for assessing magnetic properties of submagnetic microparticles and cells. *Review of Scientific Instruments*, 2012, vol. 83, no. 7, pp. 075104-1–075104-10. doi.org/10.1063/1.4732814
9. Kashevsky B. E., Zholud A. M., Kashevsky S. B. Hydrodynamic instability in a magnetically driven suspension of paramagnetic red blood cells. *Soft Matter*, 2015, vol. 11, no. 33, pp. 6547–6551. doi.org/10.1039/c5sm01311a
10. Kashevsky B. E., Zholud A. M., Kashevsky S. B., Gorudko I. V., Mokhort T. V., Shishko O. N. Magnetophoretic method for studying red blood cells by hemoglobin oxygenation distribution. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2015, vol. 59, no. 1, pp. 58–62 (in Russian).
11. Kameneva M. V., Antaki J. F. *Handbook of hemorheology and hemodynamics*. Amsterdam, IOS Press., 2007. 215 p.
12. Pauling L., Coryell C. D. The Magnetic Properties and Structure of Hemoglobin, Oxyhemoglobin and Carbonmonoxyhemoglobin. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1936, vol. 22, no. 4, pp. 210–216. doi.org/10.1073/pnas.22.4.210
13. Severinghaus J. W. Oxyhemoglobin dissociation curve correction for temperature and pH variation in human blood. *Journal of Applied Physiology*, 1958, vol. 12, pp. 485–486.

#### Информация об авторах

*Кашевский Бронислав Эдуардович* – Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь).

*Жолудь Антон Михайлович* – Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь).

*Кашевский Сергей Брониславович* – Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь).

#### Information about the authors

*Kashevsky Bronislav Eduardovich* – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., Minsk, Republic of Belarus).

*Zholud Anton Mikhailovich* – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., Minsk, Republic of Belarus).

*Kashevsky Sergei Bronislavovich* – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., Minsk, Republic of Belarus).

Член-корреспондент С. С. Песецкий, В. В. Шевченко, В. В. Дубровский, В. Н. Коваль

*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого  
Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь*

## МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОАРМИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОЛИЭФИРНЫМ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ

**Аннотация.** Изучено влияние добавки 0,9 мас. % диизоцианатного удлинителя цепи (УЦ) на реологические и механические свойства смесей ПЭТ/ПТЭП, армированных 30 мас. % короткого стекловолокна (СВ). Концентрацию ПТЭП в смесях варьировали от 7 до 50 мас. %, что предопределяло изменение их фазовой структуры. Композиты получали методом реакционной экструзии при использовании двухшнекового реактора-смесителя с односторонним вращением шнеков. О межфазной адгезии в системе полиэфирное связующее–поверхность СВ судили на основании микромеханических испытаний при растяжении смесевых полиэфирных матриц и стеклоармированных композитов на их основе, а также по данным релаксационной спектроскопии. Установлено, что УЦ оказывает сильное влияние на механические характеристики композитов с разной фазовой структурой, приводя к росту механической прочности при растяжении и изгибе до 1,5 раз, а также повышению ударной вязкости по Шарпи материалов до 1,6 раз. Причинами, вызывающими данные эффекты, являются повышение средней длины СВ в композитах, содержащих УЦ, а также интенсификация межфазного адгезионного взаимодействия полиэфирного связующего с поверхностью волокон.

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, полиэфирный термоэластопласт, удлинитель цепи, короткое стекловолокно, реакционная экструзия, механические свойства, межфазная адгезия

**Для цитирования:** Межфазные взаимодействия и механические свойства стеклоармированных смесей полиэтилентерефталата с полиэфирным термоэластопластом / С. С. Песецкий [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 110–118.

Corresponding Member Stepan S. Pesetskii, Vera V. Shevchenko, Vladislav V. Dubrovsky, Vasily N. Koval

*V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus*

## INTERPHASE INTERACTIONS AND MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED BLENDS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WITH THERMOPLASTIC POLYESTER ELASTOMER

**Abstract.** The effect of adding 0.9 wt% of a diisocyanate chain extender (CE) on rheological and mechanical properties of PET/PTEP blends, reinforced with a 30 wt% short glass fiber (GF) is studied. TPEE concentration in the blends was varied from 7 wt% to 50 wt%, which affected changes in their phase structure. Composites were obtained through reactive extrusion using a twin screw mixing reactor with unidirectional screw rotation. Interfacial adhesion in the “polyester binder – GF surface” system was estimated using micromechanical tensile tests of mixed polyester matrices and glass fiber reinforced composites that are based on them, as well as using the relaxation spectrometry data. It was determined that CE has a strong effect on the mechanical properties of composites with a different phase structure, increasing their mechanical tensile and bending capabilities up to 1.5 times, and increasing Charpy impact strength of materials up to 1.6 times. The reasons for these effects are an increase in the average length of GF in composites containing CE, as well as intensified interaction between interfacial adhesive polyester binder and GF surface.

**Keywords:** polyethylene terephthalate, thermoplastic polyester, chain extender, short glass fibers, reaction extrusion, mechanical properties, interfacial adhesion

**For citation:** Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V., Koval V. N. Interphase interactions and mechanical properties of glass fiber reinforced blends of polyethylene terephthalate with thermoplastic polyester elastomer. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 110–118 (in Russian).

**Введение.** К числу материалов, разработке технологии которых в настоящее время уделяется пристальное внимание, относятся композиты на основе ПЭТ, содержащие в качестве армирующего наполнителя короткое стекловолокно (СВ) [1–4]. Это обусловлено, прежде всего, потенциальной возможностью создания композитов ПЭТ/СВ конструкционного назначения, не имеющих аналогов по технико-экономическим характеристикам, а также решением проблем, связанных

с рециклингом полиэфира [1; 5]. Композитам ПЭТ/СВ присущи высокие теплостойкость (стеклоармированный ПЭТ может длительно эксплуатироваться при температуре до  $\approx 220$  °С [1; 4]), атмосферостойкость, низкое водопоглощение, что предопределяет стабильность геометрических размеров деталей и их электрофизических свойств при переменной влажности, высокий уровень показателей механических свойств, относительная легкость придания материалам огнестойкости [1] и т. п.

Показатели свойств композитов ПЭТ/СВ, как и любых других термопластов, армированных коротким волокном, определяются свойствами наполнителя, полимерного связующего и межфазными явлениями, определяющими уровень межфазной адгезии в системе полимер–волокно и способность передавать механические нагрузки через поверхность раздела [1; 3]. Такие факторы, как межфазная адгезия, концентрация, прочность, диаметр и соотношение размеров моноволокон (отношение длина/диаметр –  $l_f/d_p$ ), их ориентация в готовом изделии, имеют решающее значение в придании баланса свойств композитам ПЭТ/СВ [1].

При получении композитов ПЭТ/СВ в расплаве по технологии, основанной на использовании двухшнековых экструдеров, материальный цилиндр которых по сути является своеобразным реактором-смесителем, существенные изменения претерпевают не только моноволокна СВ, но и молекулярная структура полиэфира вследствие протекания термической, гидролитической и механохимической деструкции макромолекул [1; 6]. В результате этого могут существенно ухудшиться показатели механических свойств композитов и, в частности, ударная вязкость.

Одним из путей решения задачи повышения ударной вязкости композитов ПЭТ/СВ является использование в качестве связующего смесей ПЭТ с полиэфирными термоэластопластиками (ПТЭП), в частности полибутилентерефталат-политетраметиленоксидными блок-сополимерами [1]. В связи с необходимостью переработки смесей при повышенной температуре (выше температуры плавления ПЭТ  $\approx 255$  °С) макромолекулы ПТЭП могут деструктурировать, что приводит к дополнительному снижению молекулярного веса блок-сополимера и вязкости расплава смеси.

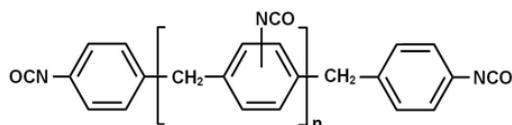
Известно, что молекулярный вес насыщенных полиэфиров, имеющих в структуре макромолекул концевые гидроксильные и карбоксильные группы, можно изменять введением в полимер на стадии компаундирования в расплаве в процессе реакционной экструзии (РЭ) удлинителей цепи (УЦ) [1; 7]. К числу наиболее эффективных УЦ относятся ди- или полиизоцианаты [1]. Учитывая высокую адгезионную активность изоцианатных УЦ [1], можно предположить, что при их введении в составы стеклоармированных композитов на основе смесей ПЭТ/ПТЭП может быть существенно изменен комплекс реологических, механических, релаксационных и других характеристик вследствие изменения молекулярной структуры полиэфирных компонентов, характера и интенсивности межфазных взаимодействий в системе связующее–поверхность СВ.

Цель работы – изучение влияния добавок диизоцианатного УЦ на механические и реологические характеристики смесей ПЭТ/ПТЭП, наполненных коротким СВ, а также анализ межфазных взаимодействий в данных материалах.

**Материалы и методы исследования.** В экспериментах использовали полиэферы, произведенные ОАО «Могилевхимволокно»: гранулированный ПЭТ марки 8200 (ТУ 6-06-С199–86, характеристическая вязкость в дихлоруксусной кислоте  $[\eta] = 0,703$  дл/г, концентрация концевых карбоксильных групп 50,4 ммоль/кг, температура плавления  $T_{пл} = 255$  °С, температура кристаллизации  $T_{кр} = 187$  °С, температура стеклования  $T_c = 79$  °С), а также ПТЭП общей структурной формулы  $(AB)_n$ , где А – жесткий блок из олигомерного ПБТ, В – мягкий блок политетраметиленоксида с молекулярным весом 2000 (ТУ РБ 700117487.170–2006,  $[\eta] = 1,4$  дл/г,  $T_{пл} = 172$  °С,  $T_{кр} = 134$  °С, концентрация гибкого блока в блок-сополимере составляла 65 % (здесь и далее концентрация выражена в мас. %)).

В качестве армирующего наполнителя использовали СВ в виде ровинга, выпускаемое ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (ТУ РБ 300059047.051–2003, марка ЕС13-2400Н-54С, диаметр моноволокон 13 мкм, линейная плотность 2400 текс).

УЦ служил жидкофазный изоцианатный продукт марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265–2014), содержащий в своем составе полиизоцианат, представляющий собой полимерный МДИ общей формулы



– смесь дифенилметан-4,4'-диизоцианата с его изомерами и гомологами; соотношение чистого и полимерного МДИ около 40/60 %. Кроме того, в состав МГТ-Ж входил смесевой стабилизатор термоокислительной деструкции насыщенных полиэфиров марки В-561 производства фирмы BASF, ФРГ (смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox 1010 при их массовом соотношении 4 : 1).

Концентрацию УЦ на основании рекомендаций работы [8] принимали постоянной и равной 0,9 %, в состав всех материалов входило 0,3 % стабилизатора В-561.

*Получение материалов и экспериментальных образцов.* Технология компаундирования материалов состояла в следующем. Вначале приготавливали механическую смесь предварительно высушенных в вакууме до остаточной влажности не более 0,05 % гранулятов полиэфирных компонентов. Затем в нее вводили жидкофазный УЦ и тщательно перемешивали компоненты в высокоскоростном двухлопастном смесителе. Далее полученную смесь подвергали компаундированию на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с односторонним вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм,  $L/D = 40$ , 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и точным поддержанием температуры в отдельных секциях).

В серии выполненных экспериментов температурные режимы работы материального цилиндра экструдера при компаундировании материалов были идентичными (температура в основных смесительных секциях 4–8 материального цилиндра была постоянной и составляла 270 °С). Частота вращения шнеков составляла 350 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре при этом была равной  $\approx 0,5$  мин.

После прохождения материального цилиндра экструдера расплав выдавливался из него через фильеру в виде четырех стренг, которые подвергали водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали в вакууме до остаточной влажности  $\leq 0,05$  % и использовали для анализа показателя текучести (ПТР), а также вязкости расплава и получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см<sup>3</sup>). Температура литья составляла 265 °С.

*Показатели механических свойств* определяли при испытаниях методами растяжения и ударного нагружения. Экспериментальные образцы представляли собой лопатки (тип 5 – размер рабочей части 45 × 5 × 3 мм) – для испытаний методом растяжения (ГОСТ 11262–80), а также бруски размером 80 × 10 × 4 мм – для испытаний при изгибе (ГОСТ 4648–2014) и определения ударной вязкости по ГОСТ 4647–80. Испытания при растяжении и изгибе производили на машине Instron 5657 (Великобритания). Ударную вязкость по Шарпи определяли на образцах без надреза на маятниковом копре РИТ550J (фирма Wance Testing Machine Co., Ltd, Китай) при температуре 23 °С (температура лабораторного помещения).

*Реологическое поведение расплавов* анализируемых материалов оценивали по значениям ПТР и вязкости ( $\eta$ ), определяемым на приборе 5MPCA фирмы RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645 при температуре 275 °С и нагрузке 21,6 Н (диаметр капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора – 4 мин).

*Исследования методом релаксационной спектроскопии (РС)* проводили с использованием образцов в виде пластин размером 50 × 4 × 1 мм. Их изготавливали на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см<sup>3</sup> при температуре расплава 265 °С и температуре формующих элементов формы равной 40 °С. Динамические механические (релаксационные) свойства материалов изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) и динамического модуля сдвига ( $G'$ ) образцов. Испытания проводили при использовании обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при частоте 1 Гц; точность измерений температуры составляла  $\pm 0,1$  °С,  $\text{tg}\delta - \pm 3$  %,  $G' - \pm 1$  % [4].

*Определение длины волокон в композитах* осуществляли следующим образом. Навеску композиционного материала помещали в дихлоруксусную кислоту при 30 °С до полного растворения

полиэфиров. СВ осаждали при помощи центрифугирования и отделяли от раствора. Далее полученные волокна распределяли в глицерине на предметном стекле и производили их микрофото-съемку. Затем при помощи программного обеспечения ImageJ по изображению определяли усредненную длину около 1000 отдельных волокон.

**Результаты и их обсуждение.** *Механические и реологические свойства материалов.* В табл. 1 приведены экспериментальные данные о показателях механических свойств и реологических характеристик расплавов композитов ПЭТ/ПТЭП/СВ, получаемых без УЦ и с добавкой УЦ. Из нее следует, что введение в состав материалов относительно малой добавки (0,9 %) жидкофазного УЦ приводит к их сильному упрочнению независимо от соотношения ПЭТ и ПТЭП. Это касается данных, полученных при испытаниях методами растяжения, изгиба, а также определении ударной вязкости по Шарпи.

Т а б л и ц а 1. Влияние концентрации ПТЭП на показатели механических и реологических свойств исходных композитов ПЭТ/ПТЭП/СВ–30 %, а также содержащих 0,9 % УЦ

Table 1. Influence of the TPEE concentration on the indices of mechanical and rheological properties of parent composites of PET/TPEE /GF–30 %, as well as those containing 0.9 % of CE

Состав материала Material composition	ПТР, г/10 мин	$\eta$ , Па · с	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$\sigma_u$ , МПа	$E_u$ , ГПа	$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	$l_f$ , мм
1. (ПЭТ/ПТЭП–7 %)/СВ–30 %	20,9	509,5	97 ±	1,6	106 ±	5,56	37,0	0,179
2. (ПЭТ/ПТЭП–15 %)/СВ–30 %	27,1	393,0	65 ±	1,3	77 ±	5,28	25,3	0,200
3. (ПЭТ/ПТЭП–25 %)/СВ–30 %	34,1	312,3	61 ±	1,2	73 ±	5,08	27,8	0,240
4. (ПЭТ/ПТЭП–35 %)/СВ–30 %	47,8	223,1	57 ±	1,9	63 ±	4,41	33,7	0,289
5. (ПЭТ/ПТЭП–50 %)/СВ–30 %	69,9	152,4	52 ±	2,3	54 ±	2,93	44,8	0,348
6. [(ПЭТ/ПТЭП–7 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	10,3	1037	116 ±	2,3	118 ±	6,58	46,1	0,293
7. [(ПЭТ/ПТЭП–15 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	12,3	868,6	93 ±	1,4	98 ±	5,48	39,0	0,306
8. [(ПЭТ/ПТЭП–25 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	19,4	546,9	91 ±	1,9	97 ±	5,37	41,3	0,344
9. [(ПЭТ/ПТЭП–35 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	30,5	349,6	81 ±	2,1	96 ±	4,54	53,7	0,297
10. [(ПЭТ/ПТЭП–50 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %	40,4	263,8	63 ±	4,2	74 ±	2,97	68,1	0,350

П р и м е ч а н и е:  $\sigma_p$ ,  $\varepsilon_p$  – прочность и относительное удлинение при растяжении,  $\sigma_u$ ,  $E_u$  – прочность и модуль упругости при изгибе,  $a$  – ударная вязкость по Шарпи (без надреза).

N o t e:  $\sigma_p$ ,  $\varepsilon_p$  – strength and relative elongation at tension,  $\sigma_u$  and  $E_u$  – flexural strength and flexural modulus at bending,  $a$  – Charpy impact strength (without notch).

Из данных табл. 1 следует также, что при введении добавки УЦ в композиты при равных концентрациях ПТЭП в них повышается средняя длина коротких волокон ( $l_f$ ). Ее значение определено на основании статистической обработки результатов измерений длин отдельных волокон, построения гистограмм распределения волокон по размерам и нахождения по ним наиболее вероятной средней величины. В качестве примера на рис. 1 приведены гистограммы распределения  $l_f$  для составов 3 и 8 (табл. 1), средние значения длины волокон в которых составляют соответственно 0,240 и 0,344 мм. Следовательно, добавки УЦ способствуют снижению хрупкости стекловолокон и препятствуют их перетиранию при компаундировании материала вследствие трения друг о друга и контакта с элементами шнеков и материального цилиндра экструдера. Повышение средней длины волокон может быть одной из причин упрочнения композитов при введении в их состав УЦ.

Важно отметить, что наряду с повышением механической прочности при растяжении и изгибе добавка УЦ способствует одновременно росту модуля упругости и некоторому повышению деформационной способности (увеличению  $\varepsilon_p$ ) композитов (табл. 1).

Очевидно, что столь сильное влияние когезионно не прочного УЦ на комплекс механических свойств не может быть связано только с ростом средней длины коротких СВ в материале. Химическое модифицирование смесевой ПЭТ/ПТЭП матрицы добавкой изоцианатного УЦ должно оказать влияние на ее адгезионную активность по отношению к поверхности СВ, что вносит вклад, и возможно определяющий, в формирование свойств композитов.

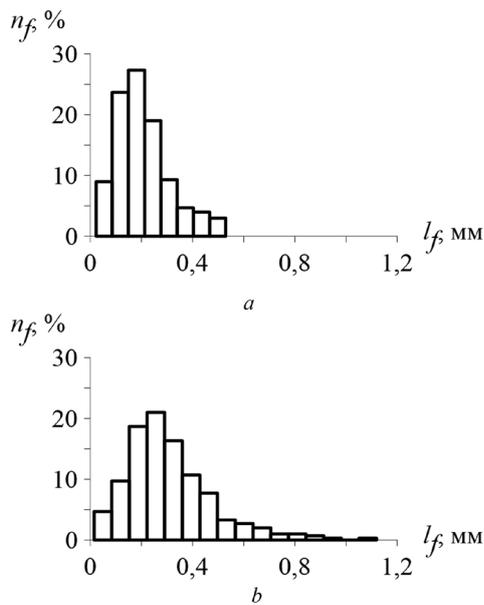


Рис. 1. Гистограммы распределения СВ по их длине для составов: *a* – (ПЭТ/ПТЭП–25 %)/СВ–30 % и *b* – [(ПЭТ/ПТЭП–25 %)/УЦ–0,9 %]/СВ–30 %

Fig. 1. Histograms for the GF distribution along the length for compounds: *a* – (PET/TPPE–25 %)/GF–30 % and *b* – [(PET/TPPE–25 %)/CE–0.9 %]/GF–30 %

ными волокнами практически невозможна. Однако, согласно работам [8–10], об уровне межфазной адгезии можно судить по результатам механических испытаний образцов из стеклоармированных композитов, а также на основании публикаций [11–13] – по результатам их динамического механического анализа методом РС.

Согласно [11], прочность при растяжении однонаправленного стеклоармированного композита, в котором длина частиц волокон ( $l_f$ ) ниже некоторой критической величины и волокна имеют преимущественную ориентацию вдоль продольной оси образца, что имеет место для рабочей части лопаток, изготовленных литьем под давлением и испытываемых методом растяжения [6], определяется из выражения

$$\sigma_c = \tau \left( \frac{l_f}{d_f} \right) \varphi_f + \sigma_m (1 - \varphi_f), \quad (1)$$

где  $\sigma_m$  – прочность при растяжении полимерной матрицы;  $\tau$  – прочность при сдвиге межфазного адгезионного контакта волокно–матрица;  $d_f$  – диаметр волокна;  $\varphi_f$  – объемная доля СВ.

Объемная концентрация СВ ( $V_f$ ) рассчитывается по весовым концентрациям [СВ] и смесового связующего и [ПЭТ/ПТЭП] из уравнения

$$V_f = \frac{[\text{СВ}]/\rho_f}{[\text{СВ}]/\rho_f + [\text{ПЭТ/ПТЭП}]/\rho_m},$$

где  $\rho_f$  и  $\rho_m$  – плотности СВ и смесовой матрицы ПЭТ/ПТЭП.

Из (1) следует, что

$$\tau = \frac{\sigma_c - \sigma_m (1 - \varphi_f)}{l_f d_f^{-1} \varphi_f}. \quad (2)$$

Таким образом, при принятых допущениях [11], прочность при сдвиге  $\tau$  межфазного контакта полимер/СВ определяется на основании простого эксперимента по сравнительному испытанию при растяжении матричного полимера и стеклоармированного композита на его основе.

Введение УЦ в стеклоармированные композиты ПЭТ/ПТЭП/СВ–30 % независимо от концентрации эластомера (фазовой структуры смеси ПЭТ/ПТЭП) приводит к снижению текучести (росту вязкости) расплавов материалов. Причиной этого может быть не только удлинение цепей полиэфирных компонентов, но и интенсификация адгезионного взаимодействия макромолекул с поверхностью СВ.

Помимо повышения жесткости и прочностных характеристик при растяжении и изгибе для всех составов наблюдается заметный до 1,6 раз прирост ударной вязкости при испытаниях по методу Шарпи. Поскольку стеклоармированные полиэфирные разрушаются, главным образом, по механизму сдвиговой текучести, зависящему от структуры связующего, межфазных и межмолекулярных взаимодействий [1], то из этих данных следует, что добавка УЦ должна оказывать сильное влияние как на структуру полимерных компонентов в смесях, так и на характер межфазных явлений, предопределяющих степень гетерогенности композитов и их стойкость к воздействию ударных нагрузок.

*Анализ межфазной адгезии в системе полиэфирное связующее/СВ.* Распространение сдвиговых трещин у границы раздела матрица–волокно в значительной степени зависит от уровня межфазной адгезии. Прямая количественная оценка данного параметра в композитах с дискретными волокнами практически невозможна.

Поскольку в реальных образцах (лопатки для испытаний методом растяжения), получаемых литьем под давлением, короткие СВ, как правило, не имеют полной ориентации вдоль течения расплава (соответствует направлению приложения усилия при испытаниях методом растяжения), то реальные значения  $\tau$  должны несколько отличаться от величин, определенных из (2).

При расчете  $\tau$  использовали фактические значения объемной концентрации СВ  $V_f$ , определенные на основании экспериментального измерения массы остатка после отжига материала при  $T \approx 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Средняя величина  $V_f \approx 19 \pm 2 \%$ , что является типичным для производств стеклоармированных композитов.

Согласно работе Кубата (J. Kubat) [12], о межфазном взаимодействии в системе полимер–поверхность наполнителя, механических свойствах межфазных слоев в широком интервале температур, независимо от ориентации и геометрических параметров частиц наполнителя можно судить по данным РС. Влияние межфазной области на динамические механические свойства количественно учитывается через показатель механических потерь композита ( $\text{tg}\delta_c$ ) по уравнению [12]

$$\text{tg}\delta_c = \varphi_f \text{tg}\delta_f + \varphi_i \text{tg}\delta_i + \varphi_m \text{tg}\delta_m, \quad (3)$$

где  $\varphi_f, \varphi_i, \varphi_m$  – соответственно объемные доли волокна, межфазного слоя и полимерной матрицы;  $\text{tg}\delta_c, \text{tg}\delta_f, \text{tg}\delta_i$  – тангенсы углов механических потерь композита, волокна и межфазного слоя. Допуская, что  $\text{tg}\delta_f \approx 0$ , а значения  $\varphi_i$  весьма малы, уравнение (3) может быть записано в виде:

$$\frac{\text{tg}\delta_c}{\text{tg}\delta_m} \approx (1 - \varphi_f)(1 + A),$$

где

$$A = \frac{\varphi_i}{1 - \varphi_f} \frac{\text{tg}\delta_i}{\text{tg}\delta_m} = \frac{1}{1 - \varphi_f} \frac{\text{tg}\delta_c}{\text{tg}\delta_m},$$

тогда  $A = \frac{1}{1 - \varphi_f} \frac{\text{tg}\delta_c}{\text{tg}\delta_m} - 1.$

Сильные взаимодействия между матрицей и наполнителем сопровождаются снижением молекулярной подвижности в межфазном слое. Это приводит к уменьшению величины  $\text{tg}\delta_i$ , а, значит, и параметра  $A$ . Низкое значение  $A$  указывает на высокий уровень межфазной адгезии полимера к поверхности СВ. Если  $A$  приближается к нулю, то

$$\frac{\text{tg}\delta_c}{\text{tg}\delta_m} \approx 1 - \varphi_f.$$

Преимуществом анализа методом РС является возможность определения температурных зависимостей  $\text{tg}\delta_c$  и  $\text{tg}\delta_m$ , что позволяет определять характер изменения  $A$  (межфазной адгезии) в широком диапазоне температур. На основании этого можно судить о взаимодействии в системе матрица–поверхность наполнителя и об эффективности предварительной обработки поверхности наполнителя.

Типичные температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  для полиэфирной матрицы и стеклоармированного композита на ее основе приведены на рис. 2.

Как видно из табл. 2, введение УЦ в стеклоармированные полиэфирные композиты приводит к заметному росту межфазной сдвиговой прочности  $\tau$  независимо от концентрации ПТЭП. Данный факт – несомненное следствие интенсификации межфазной адгезии под влиянием добавок изоцианатного УЦ. Причиной этого может быть хемосорбционное взаимодействие УЦ с концевыми гидроксильными (и/или) карбоксильными группами полиэфиров и гидроксильной поверхностью СВ, протекающие, например, по схеме:

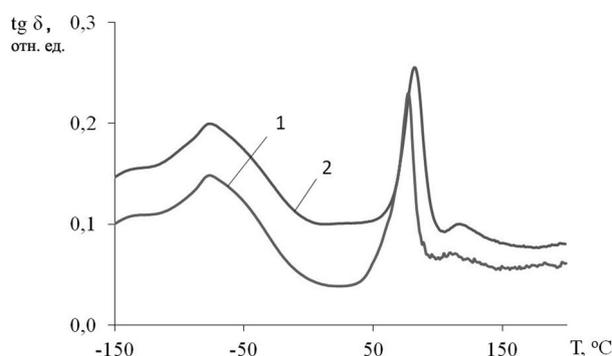


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  смеси ПЭТ/ПТЭП–15 % (1) и стеклоармированного композита (ПЭТ/ПТЭП–15 %)/СВ–30 % на ее основе (2)

Fig. 2. Temperature dependences of  $\text{tg}\delta$  of PET/TPEE–15 % (1) and glass reinforced composite (PET/TPEE–15 %)/GF–30 % on its base (2)



2. Injection moulding of long glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate): Influence of carbon black and nucleating agents on impact properties / L. Cilleruelo [et al.] // *Express Polymer Lett.* – 2012. – Vol. 6, N 9. – P. 706–718. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.76>
3. Choi, N.-S. Fracture behavior of discontinuous fiber-reinforced injection molded polyester composites / N.-S. Choi, K. Takahashi // *Handbook of thermoplastic polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites* / ed. S. Fakirov. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – Ch. 25. – P. 1204–1220. [doi.org/10.1002/3527601961.ch25e](https://doi.org/10.1002/3527601961.ch25e)
4. Песецкий, С. С. Холодная кристаллизация полиэтилентерефталата в смесях с полибутилентерефталатом, армированных стекловолокном / С. С. Песецкий, В. В. Дубровский, В. Н. Коваль // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2011. – Т. 55, № 4. – С. 106–112.
5. An investigation on the rheology, morphology, thermal and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced with modified short glass fibers / I. Rezaeian [et al.] // *Polymer Composites.* – 2009. – Vol. 30, N 7. – P. 993–999. [doi.org/10.1002/pc.20647](https://doi.org/10.1002/pc.20647)
6. О влиянии коротких стекловолокон на молекулярно-структурные параметры, механические и реологические свойства полиэтилентерефталата / В. В. Дубровский [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 50–57.
7. Inata, H. Chain extenders for polyesters. I. Addition type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters / H. Inata, S. Matsumura // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1985. – Vol. 30, N 8. – P. 3325–3337. [doi.org/10.1002/app.1985.070300815](https://doi.org/10.1002/app.1985.070300815)
8. Thomason, J. L. Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass-reinforced polybutyleneterephthalate / J. L. Thomason // *Composites. Part A.* – 2002. – Vol. 33, N 3. – P. 331–339. [doi.org/10.1016/s1359-835x\(01\)00129-4](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(01)00129-4)
9. Bowyer, W. H. On the re-inforcement of thermoplastic by imperfectly aligned discontinuous fibers / W. H. Bowyer, M. G. Bader // *J. Mater. Sci.* – 1972. – Vol. 7, N 11. – P. 1315–1321. [doi.org/10.1007/bf00550698](https://doi.org/10.1007/bf00550698)
10. Bader, M. G. An improved method of production for high strength fibre-reinforced thermoplastics / M. G. Bader, W. H. Bowyer // *Composites.* – 1973. – Vol. 4, N 4. – P. 150–156. [doi.org/10.1016/0010-4361\(73\)90105-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(73)90105-5)
11. Giraldi de Moura, A. L. F. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites / A. L. F. Giraldi de Moura, R. Cardoso de Jesus, L. H. Innocentini Mei // *J. Mater. Process. Technol.* – 2005. – Vol. 162–163. – P. 90–95. [doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.046](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.046)
12. Kubat, J. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis / J. Kubat, M. Rigdahl, M. Welander // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1990. – Vol. 39, N 7. – P. 1527–1539. [doi.org/10.1002/app.1990.070390711](https://doi.org/10.1002/app.1990.070390711)
13. Effect of filler geometry and viscoelastic damping of graphite/aramid and carbon short fiber-filled SBR composites: a new insight / S. Praveen [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 111, N 1. – P. 264–272. [doi.org/10.1002/app.29064](https://doi.org/10.1002/app.29064)

## References

1. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V. **Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)-based composites: polyester blends, short fiber-filled materials, and nanocomposites.** Friedrich K., Breuer U. (ed.). *Multifunctionality of polymer Composites.* Elsevier, Oxford, 2015, ch. 9, pp. 302–337. [doi.org/10.1016/b978-0-323-26434-1.00009-x](https://doi.org/10.1016/b978-0-323-26434-1.00009-x)
2. Cilleruelo L., Lafranche E., Krawczak P., Pardo P., Lucas P. Injection moulding of long glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate): Influence of carbon black and nucleating agents on impact properties. *Express Polymer Letters*, 2012, vol. 6, no. 9, pp. 706–718. [doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.76](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.76)
3. Choi N.-S., Takahashi K. Fracture behavior of discontinuous fiber-reinforced injection molded polyester composites. Fakirov S. (ed.). *Handbook of thermoplastic polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites.* Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, ch. 25, pp. 1204–1220. [doi.org/10.1002/3527601961.ch25e](https://doi.org/10.1002/3527601961.ch25e)
4. Pesetskii S. S., Dubrovski V. V., Koval V. N. **Cold crystallization of polyethyleneterephthalate mixed with polybutyleneterephthalate reinforced with glass fiber.** *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2011, vol. 55, no. 4, pp. 106–112 (in Russian).
5. Rezaeian I., Jafari S. H., Zahedi P., Nouri S. An investigation on the rheology, morphology, thermal and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced with modified short glass fibers. *Polymer Composites*, 2009, vol. 30, no. 7, pp. 993–999. [doi.org/10.1002/pc.20647](https://doi.org/10.1002/pc.20647)
6. Dubrovskii V. V., Koval V. N., Bogdanovich S. P., Pesetskii S. S. Influence of short glass fibers on molecular-structural parameters, mechanical and rheological properties of polyethenterephthalate. *Materialy. Tekhnologii. Instrument = Materials, Technologies, Tools*, 2013, vol. 18, no. 4, pp. 50–57 (in Russian).
7. Inata H., Matsumura S. Chain extenders for polyesters. I. Addition type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, vol. 30, no. 8, pp. 3325–3337. [doi.org/10.1002/app.1985.070300815](https://doi.org/10.1002/app.1985.070300815)
8. Thomason J. L. Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass-reinforced polybutyleneterephthalate. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, vol. 33, no. 3, pp. 331–339. [doi.org/10.1016/s1359-835x\(01\)00129-4](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(01)00129-4)
9. Bowyer W. H., Bader M. G. On the re-inforcement of thermoplastic by imperfectly aligned discontinuous fibers. *Journal of Materials Science*, 1972, vol. 7, no. 11, pp. 1315–1321. [doi.org/10.1007/bf00550698](https://doi.org/10.1007/bf00550698)
10. Bader M. G., Bowyer W. H. An improved method of production for high strength fibre-reinforced thermoplastics. *Composites*, 1973, vol. 4, no. 4, pp. 150–156. [doi.org/10.1016/0010-4361\(73\)90105-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(73)90105-5)
11. Giraldi de Moura A. L. F., Cardoso de Jesus R., Innocentini Mei L. H. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, vol. 162–163, pp. 90–95. [doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.046](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.046)

12. Kubat J., Rigdahl M., Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 39, no. 7, pp. 1527–1539. doi.org/10.1002/app.1990.070390711

13. Praveen S., Chakraborty B. C., Jayendran S., Rant R. D., Chattopadhyay S. Effect of filler geometry and viscoelastic damping of graphite/aramid and carbon short fiber-filled SBR composites: a new insight. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 111, no. 1, pp. 264–272. doi.org/10.1002/app.29064

### Информация об авторах

*Песецкий Степан Степанович* – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, заведующий отделом. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

*Шевченко Вера Владимировна* – науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: mpri.shevchenko@gmail.com.

*Дубровский Владислав Викторович* – науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: vlad.dubrovskii@gmail.com.

*Коваль Василий Николаевич* – канд. техн. наук, заведующий сектором. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: Koval\_mpri@tut.by.

### Information about the authors

*Pesetskii Stepan Stepanovich* – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor. Head of the Department. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 2460506 Gomel, Republic of Belarus). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

*Shevchenko Vera Vladimirovna* – Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 2460506 Gomel, Republic of Belarus). E-mail: mpri.shevchenko@gmail.com.

*Dubrovski Vladislav Viktorovich* – Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 2460506 Gomel, Republic of Belarus). E-mail: vlad.dubrovskii@gmail.com.

*Koval Vasily Nikolaevich* – Ph. D. (Engineering), Head of the Sector. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 2460506 Gomel, Republic of Belarus). E-mail: Koval\_mpri@tut.by.

ISSN 1561-8323 (print)

**АГРАРНЫЕ НАУКИ**  
**AGRARIAN SCIENCES**

УДК 636.4.082.13

Поступило в редакцию 18.01.2017

Received 18.01.2017

**Р. И. Шейко**

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по животноводству,  
Жодино, Республика Беларусь*

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОДУКТИВНЫХ КАЧЕСТВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ  
ЖИВОТНЫХ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМОМ И МЕТОДОВ**

*(Представлено академиком И. П. Шейко)*

**Аннотация.** Дальнейшее повышение эффективности технологии производства продукции животноводства невозможно без комплексного использования современных методов генетики в системе разведения и технологических решений. Селекция по генотипу, предполагающая определение генов, напрямую или косвенно связанных с хозяйственно полезными признаками (маркерная селекция), имеет ряд преимуществ перед традиционной селекцией. Она делает возможным оценку животных в раннем возрасте, не учитывает изменчивость признаков, обусловленную внешней средой, и в результате повышает эффективность селекционной работы. Поиск, научное и экспериментальное обоснование целесообразности использования молекулярно-генетических маркеров признаков продуктивности животных является актуальной задачей современной зоотехнической науки.

**Ключевые слова:** селекция, генотип, ДНК-маркеры, свиньи, крупный рогатый скот, интенсификация животноводства

**Для цитирования:** Шейко, Р. И. Повышение продуктивных качеств сельскохозяйственных животных на основе использования биотехнологических приемов и методов / Р. И. Шейко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 119–128.

**Ruslan I. Sheyko**

*Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Animal Husbandry,  
Zhodino, Republic of Belarus*

**INCREASE OF PRODUCTIVE QUALITIES OF AGRICULTURAL ANIMALS USING  
BIOTECHNOLOGICAL TECHNIQUES AND METHODS**

*(Communicated by Academician Ivan P. Sheyko)*

**Abstract.** A further increase of the technology efficiency for livestock produce cannot be ensured with no complex application of modern genetics methods in the breeding system and technological solutions. A genotype selection (breeding), assuming the determination of genes directly or indirectly related to economic traits (marker selection) has a number of advantages compared to a traditional selection. It makes it possible to evaluate animals of tender age, does not consider traits variability due to environment conditions, and as a result increases the efficiency of selection. The search, research and experimental substantiation of using the molecular and genetic markers of animals' performance traits are sore issues of the modern animal science.

**Keywords:** selection (breeding), genotype, DNA markers, pigs, cattle, intensification of animal husbandry

**For citation:** Sheyko R. I. Increase of productive qualities of agricultural animals on the basis of use of biotechnological techniques and methods. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 119–128 (in Russian).

**Введение.** В последние десятилетия значительно изменилось направление и ускорились темпы микроэволюционных процессов в популяциях сельскохозяйственных животных, особенно в связи с интенсификацией селекционной работы, направленной на выведение и совершенствование

ние пород, отвечающих экономическим, промышленным и эстетическим требованиям человека. Достижение поставленных задач не возможно без разработки и внедрения новых биотехнологических методов, таких как клеточные репродуктивные технологии, маркер-зависимая селекция, генная и клеточная инженерия [1–4].

Известно, что на признаки продуктивности животных оказывают влияние генетические и негенетические (фенотипические) факторы. При традиционной селекции по фенотипическому проявлению признаков их истинный генетический потенциал может быть занижен или необъективно оценен. Селекция по генотипу, предполагающая определение генов, напрямую или косвенно связанных с хозяйственно полезными признаками (маркерная селекция), имеет ряд преимуществ перед традиционной селекцией. Она делает возможным оценку животных в раннем возрасте, не учитывает изменчивость признаков, обусловленную внешней средой, и в результате повышает эффективность селекционной работы. Поиск, научное и экспериментальное обоснование целесообразности использования молекулярно-генетических маркеров признаков продуктивности животных является актуальной задачей современной зоотехнической науки [5–9].

В 2013 г. исполнилось 60 лет с момента открытия Уотсоном и Криком двойной спирали, что явилось крупнейшим мировым достижением в биологии и послужило основой для развития новой науки – молекулярной генетики. В последующие годы началось ускорение и расширение исследований по данной проблеме.

Однако К. Вендер, сыгравший решающую роль в расшифровке генома человека, считает ошибочным мнение о том, что все свойства индивидуума определяются только геномом. Он доказал, что не только генотип управляет фенотипом, но и фенотип совершенно определенно воздействует на генотип, определяя его специфику и активность.

В настоящее время стоит задача выявить все эти взаимоотношения на клеточном уровне. Особенно сложные взаимоотношения генотипа и фенотипа у высших животных, к числу которых относятся большинство сельскохозяйственных животных.

Поиск, научное и экспериментальное обоснование целесообразности использования молекулярно-генетических маркеров признаков продуктивности животных является актуальной задачей современной зоотехнической науки.

**Материалы и методы исследований.** Исследования выполнялись в базовых хозяйствах по разведению племенных свиней и крупного рогатого скота.

Предмет исследований – контроль за созреванием и оплодотворением ооцитов вне организма и дальнейшее культивирование зигот, маркер-зависимая селекция на определение хозяйственно полезных признаков.

**Результаты и их обсуждение.** Развитие биотехнологических методов размножения позволяет с большей эффективностью использовать репродуктивный и генетический потенциал высокоценных животных, что особенно актуально в скотоводстве в связи с его низкой плодовитостью и продолжительным интервалом между поколениями. В связи с интенсификацией ведения молочного скотоводства в хозяйствах республики резко снижается фертильность (оплодотворяемость) коров из-за их преждевременной выбраковки по разным технологическим причинам, главной из которых является нарушение репродуктивных качеств животных. Гормональное стимулирование полиовуляции не только не позволяет в полной мере использовать репродуктивный потенциал коров, но и вызывает физиологические нарушения, связанные с переизбыточным содержанием гормонов в крови животных. Решение данной проблемы возможно путем созревания и оплодотворения ооцитов вне организма и дальнейшего культивирования полученных таким образом зигот. В республике разработана технология ускоренного размножения племенных животных на основе оплодотворения яйцеклеток крупного рогатого скота *in vitro*, позволяющая получать до 40 % биологически полноценных эмбрионов на стадии развития морула – бластоциста с приживляемостью после трансплантации 46,2 %, что существенно повышает возможности для сохранения и ускоренного размножения выдающихся животных, многократно увеличивает интенсивность использования репродуктивного потенциала самок. Предлагаемая технология сочетает в себе культивирование ооцитов, полученных из яичников коров, оплодотворение их вне организма и трансплантацию полученных таким образом эмбрионов реципиентам. Результативность созревания эмбрионов,

полученных после оплодотворения вне организма, определяется по уровню выхода пригодных к пересадке зародышей. По окончании культивирования эмбрионы пересаживаются реципиентам или используются для проведения научных исследований. После пересадки эмбрионов ведется контроль за проявлением охоты у реципиентов. Через 2–3 месяца после пересадки животных исследуют на стельность методом ректальной пальпации.

Одним из основных методов, широко используемых селекционерами практически во всех странах мира, является маркер-зависимая селекция (MAS – marker assistant selection), связанная с использованием генов (ДНК-маркеров), влияющих на определенные хозяйственно полезные признаки животных. Маркер-зависимая селекция имеет ряд преимуществ перед традиционными методами селекции. Она не учитывает изменчивость признаков, обусловленную внешней средой. ДНК-тестирование позволяет определить генотип животного независимо от пола, возраста и физического состояния особи, что является важными факторами в селекционной работе. Селекция по генотипу, с одной стороны, делает возможным отбор на сохранение желательных аллелей в популяции, связанных с хозяйственно полезными признаками животных, а с другой стороны – обеспечивает выявление и выбраковку скрытых носителей того или иного полиморфного варианта гена, что позволяет избавиться от нежелательного аллеля в популяции за одно поколение. Если при проведении селекционных мероприятий классическими методами для изменения и закрепления определенного признака требуется не менее 10 лет, то при использовании ДНК-маркеров можно только за одно поколение животных достигнуть увеличения продуктивности до 20 % и при этом устранить негативное влияние генетического груза, вызванное интенсивной селекцией на повышение продуктивности животных. Кроме того, микросателлитные маркеры используют для целого ряда исследований, таких как характеристика генетической структуры популяций, ее динамика во времени, изменчивости, степени инбредности, гетерозиготности, оценке генетических расстояний между линиями, популяциями и породами животных и др.

Молекулярно-генетические подходы незаменимы при выявлении ряда рецессивных наследственных заболеваний и диагностике инфекций. Диагностика инфекционных агентов основывается на выявлении и идентификации генетического материала (ДНК, РНК) возбудителя в организме животного или выявления источника инфекции в окружающей среде (вода, корм и др.).

Учеными нашего центра проанализирована генетическая структура племенного поголовья коров белорусской черно-пестрой породы в хозяйствах с различным уровнем селекционно-племенной работы и продуктивности по локусу гена CSN3. Во всех стадах выявлено преобладание животных с гомозиготным генотипом CSN3<sup>AA</sup> (64,0–76,7 %) и низким (в среднем 2,0 %) процентом встречаемости животных с генотипом CSN3<sup>BB</sup>. Установлено положительное влияние наличия аллеля CSN3<sup>B</sup> в генотипе животных на содержание белка в молоке. На основе результатов ДНК-тестирования быков-производителей, используемых госплемпредприятиями республики, и анализа показателей молочной продуктивности их матерей с различными генотипами по локусу гена CSN3 проведен отбор быков новых генераций, что дает возможность вести селекционно-племенную работу в республике на повышение содержания белка в молоке, формировать стада с улучшенными технологическими свойствами молока, пригодного для получения высококачественных сыров и других белково-молочных продуктов, и исключить импорт животных, не отвечающих селекционным требованиям, также прогнозировать повышение белкомолочности на 5–10 %.

Проведенная производственная проверка разработанного метода подтвердила эффективность его применения в практической селекции. Экономический эффект, полученный за счет реализации дополнительной продукции от групп коров желательных генотипов, составил в среднем 203,7–377,2 тыс. рублей в расчете на одну голову.

Разработан и внедрен в селекционный процесс метод ДНК-диагностики синдрома иммунодефицита крупного рогатого скота (по локусу гена BLAD) с целью исключения импорта быков-носителей генетически обусловленной мутации, обеспечения ввода в племенные стада здоровых животных и решения проблемы повышения резистентности племенного поголовья и сохранности молодняка, создания резистентных к данному заболеванию стад. Анализ генетической структуры быков-производителей всех госплемпредприятий республики по локусу гена BLAD выявил, что 2,2 % всех животных явились носителями синдрома иммунодефицита. Частота встречаемости данной мутации по отдельным госплемпредприятиям варьировала в пределах 0–5,6 %.

Проведен отбор ремонтных быков и определено направление их использования в селекционном процессе с учетом результатов ДНК-тестирования по локусу гена BLAD. Не выявлено отрицательного влияния наличия мутации в гене BLAD на воспроизводительные качества и показатели спермопродукции быков-производителей, а также на молочную продуктивность их дочерей.

Создан банк ДНК племенного поголовья крупного рогатого скота республики, содержащего к настоящему времени более 3000 образцов ДНК племенных коров и 998 – быков-производителей.

Разработанный метод ДНК-диагностики BLAD-синдрома крупного рогатого скота является быстрым, надежным и эффективным средством для полного контроля над мутацией.

Использование полиморфизма генов также играет важную роль в повышении эффективности селекционного процесса, направленного на увеличение продуктивности свиней. Для селекции свиней по мясным качествам представляет интерес изучение полиморфизма по гену гормона роста (GH), генов семейства MYOD, связанных с приростом и качеством мяса, лептина и рецептора лептина (LEP и LEPR) и др. С репродуктивными признаками у свиней связаны гены эстрогенового рецептора (ESR), бета-субъединицы фолликулостимулирующего гормона (FSHB), I и II подсемейств цитохрома H450 (CYP 19, CYP 21). В свиноводстве представляет также интерес выявление животных, несущих рецепторы к антигенам *E. coli*, а также RYR-1 и H-FABP.

При традиционной селекции, основанной на оценке животных по фенотипу, его качественным и количественным признакам, их истинный генетический потенциал может быть занижен или необъективно оценен. На качество оценки оказывают негативное влияние факторы среды, она сложна и продолжительна. Положительное или отрицательное взаимодействие факторов генотип–среда ускоряет или замедляет селекционный процесс и определяет его эффективность. В настоящее время в связи с развитием молекулярной генетики появилась возможность идентификации генов, напрямую или косвенно связанных с хозяйственно полезными признаками (геномный анализ).

При исследовании гена RYR-1 на белорусских породах свиней была выявлена положительная корреляция между селекцией свиней на мясность и низкими адаптационными качествами. Эта взаимосвязь проявляется в том, что животные с высокой мясностью характеризуются повышенной чувствительностью к стрессам, а следовательно, и низкой адаптационной способностью к условиям промышленной технологии производства свинины.

При исследовании ядерной ДНК свиней различных пород был изучен полиморфизм гена RYR-1, представленный двумя аллелями: RYR-1<sup>N</sup> – без мутаций и RYR-1<sup>n</sup> – с точечной мутацией. Затем идентифицированы генотипы: RYR-1<sup>NN</sup> – свободные от мутации (устойчивые к стрессу), RYR-1<sup>Nn</sup> – носители мутации и RYR-1<sup>nn</sup> – стрессочувствительные.

Анализ ДНК по локусу гена RYR-1 у свиней различных пород позволил выявить значительные отличия частот встречаемости мутантного аллеля (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Генетическая структура популяций свиней различных пород по локусу гена RYR-1<sup>n</sup>

Table 1. Genetic structure of different-breed pig populations according to the locus of the gene RYR-1<sup>n</sup>

Порода Breed	n	Частота встречаемости генотипов, % Frequency of occurrence of genotypes, %			Частота аллелей Frequency of alleles	
		NN	Nn	nn	N	n
КБ	787	94	6,0	–	0,969	0,031
БМ	896	79	20,5	0,5	0,897	0,103
БЧП	48	74	26,0	–	0,852	0,148
Д	104	96	4,0	–	0,983	0,017
П	13	46	54,0	–	0,729	0,271

П р и м е ч а н и е: КБ – крупная белая порода, БМ – белорусская мясная, БЧП – белорусская черно-пестрая, Д – дюрок, П – пьетрен.

N o t e: КБ – large white breed, БМ – Belarusian beef breed, БЧП – Belarusian black-mottled breed, Д – Duroc breed, П – Pietrin breed.

Полученные результаты свидетельствуют о значительной изменчивости частоты встречаемости генотипов NN, Nn и nn у различных пород. Так, у животных крупной белой породы из 787 протестированных голов 94 % были свободны от мутаций (устойчивые к стрессам) и только 6 % особей этой породы являлись носителями мутации. Примерно такая же ситуация наблюдалась и в породе дюрок. Из 104 голов протестированных 96 % животных оказались свободными от мутаций (имели генотип NN), 4 % особей являлись носителями мутации Nn. У животных белорусской мясной и черно-пестрой пород 74–79 % особей также были свободны от мутаций, 20,5–26,0 % имели генотип RYR-1<sup>Nn</sup> (носители мутаций) и 0,5 % поголовья белорусской мясной породы оказалось предрасположенным к стрессам.

Худшее положение оказалось в породе пьетрен. Только 46 % (6 голов) из 13 протестированных оказались чистыми от носительства мутантного гена (n), 54 % (7 голов) являлись носителями мутантного гена RYR-1<sup>Nn</sup>.

Различная интенсивность селекционных процессов, направленных на увеличение мясности туш и уменьшение толщины шпика, а также «прилитие крови» генофонда свиней зарубежной селекции белорусским породам (белорусской мясной и белорусской черно-пестрой) объясняет изменчивость частот встречаемости мутантного аллеля RYR-1<sup>Nn</sup> и RYR-1<sup>nn</sup> и свидетельствует о сложности прогнозирования его уровня. Это указывает на необходимость обязательного генетического контроля всего племенного и импортируемого поголовья (пьетрен, ландрас и др.) на наличие мутаций в гене RYR-1 [10–16].

В странах с развитым свиноводством одним из наиболее часто используемых в селекционной практике геном, влияющим на репродуктивные признаки, является ген эстрогенового рецептора (ESR). Основываясь на выявленных ассоциациях, авторы многих работ рекомендуют использовать ген ESR в качестве генетического маркера для повышения многоплодия маток, учитывая породную принадлежность животных.

Для установления взаимосвязи полиморфизма гена ESR с воспроизводительной функцией свиней и выявления возможности использования данного гена в качестве генетического маркера в селекции на повышение репродуктивной функции маток проведены исследования, направленные на изучение генетической структуры различных пород свиней в селекционно-гибридном центре «Заднепровский». В результате ДНК-тестирования свиноматок крупной белой и белорусской мясной пород был выявлен полиморфизм гена ESR, представленный двумя аллелями ESR<sup>A</sup> и ESR<sup>B</sup>. У свиней пород дюрок аллель ESR<sup>B</sup> отсутствовал (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Частота встречаемости аллелей гена ESR у свиней различных пород

T a b l e 2. Frequency of occurrence of alleles of the gene ESR of different-breed pigs

Порода Breed	n	Частота встречаемости аллелей Frequency of occurrence of alleles	
		ESR <sup>A</sup>	ESR <sup>B</sup>
КБ	406	0,540	0,460
БМ	537	0,730	0,230
Д	83	1,0	–

При изучении генетической структуры популяций свиноматок имеющих различных пород были установлены значительные различия между ними по частоте встречаемости аллеля ESR<sup>B</sup>.

Наиболее высокой частотой данного аллеля характеризовалась популяция крупной белой породы – 0,460. У свиноматок белорусской мясной породы концентрация аллеля ESR<sup>B</sup> составляла 0,230, что в два раза ниже, чем у крупной белой породы.

При тестировании маток породы дюрок полиморфизм гена ESR не выявлен. Все особи были гомозиготные по аллелю ESR<sup>A</sup>. Это согласуется с данными ряда исследователей и свидетельствует о том, что порода дюрок мономорфна по гену ESR аллеля ESR<sup>B</sup>. В связи с указанным, по мнению В. А. Адаменко [1], ген ESR не может быть использован в качестве молекулярно-генетического маркера плодовитости у свиней породы дюрок.

Наблюдаемые межпородные различия по концентрации аллелей гена ESR являются следствием различного направления продуктивности пород. Это соответствует результатам, полученным рядом ученых, согласно которым большинство мясных пород свиней характеризуются относительно низкой частотой встречаемости аллеля ESR<sup>B</sup> [17]<sup>1</sup>.

Кроме того, нами изучены ассоциация полиморфизма гена PRLR с репродуктивными признаками свиноматок нового заводского типа «Березинский» в белорусской мясной породе в СГЦ «Заднепровский». В исследованиях выявлено положительное влияние аллеля PRLR<sup>A</sup> на ряд репродуктивных признаков (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Продуктивность свиноматок нового заводского типа в белорусской мясной породе в зависимости от генотипа по гену PRLR

Table 3. Productivity of sows of a new factory type in the Belarusian beef breed depending on the genotype according to the gene PRLR

Показатель Index	Генотип PRLR (n = 426) Genotypes PRLR (n = 426)		
	AA	AB	BB
Количество голов	92	221	113
Количество опоросов на одну свиноматку	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,15	2,8 ± 0,17
Количество опоросов, всего	230	575	316
Родилось поросят всего, гол.	12,6 ± 0,82*	11,7 ± 0,27**	10,7 ± 0,27
В том числе живых, гол.	12,0 ± 0,23***	11,0 ± 0,18*	10,5 ± 0,20
Масса гнезда при рождении, кг	17,1 ± 0,41	16,8 ± 0,28	16,5 ± 0,42
Количество поросят в 21 день, гол.	9,8 ± 0,25	9,5 ± 0,14	9,4 ± 0,22
Молочность, кг	55,5 ± 1,59	55,8 ± 0,84	53,4 ± 1,36
Количество поросят при отъеме, гол.	9,5 ± 0,14	9,5 ± 0,14	9,2 ± 0,22
Масса гнезда при отъеме в 35 дней, кг	99,2 ± 2,30	94,1 ± 2,34	94,3 ± 2,80
Сохранность поросят, %	75,2 ± 1,14	80,4 ± 4,06	81,9 ± 2,14
Аварийные опоросы, %	10,1 ± 2,91	12,1 ± 1,85	17,5 ± 2,72

П р и м е ч а н и я: Разница между показателями генотипов PRLR<sup>AA</sup> и PRLR<sup>BB</sup> достоверна при: \* –  $p \leq 0,05$ ; \*\*\* –  $p \leq 0,001$ ; разница между показателями генотипов PRLR<sup>AA</sup> и PRLR<sup>AB</sup> достоверна при: \*\* –  $p \leq 0,01$ ; разница между показателями генотипов PRLR<sup>AB</sup> и PRLR<sup>BB</sup> достоверна при: \* –  $p \leq 0,05$ ; \*\* –  $p \leq 0,01$ .

Note: A difference between the indices of the genotypes PRLR<sup>AA</sup> and PRLR<sup>BB</sup> is true at: \* –  $p \leq 0.05$ ; \*\*\* –  $p \leq 0.001$ ; a difference between the indices of the genotypes PRLR<sup>AA</sup> and PRLR<sup>AB</sup> is true at: \*\* –  $p \leq 0.01$ ; a difference between the indices of the genotypes PRLR<sup>AB</sup> and PRLR<sup>BB</sup> is true at: \* –  $p \leq 0.05$ ; \*\* –  $p \leq 0.01$ .

Установлено, что свиноматки с гомозиготным генотипом PRLR<sup>AA</sup> превосходили маток с генотипом PRLR<sup>BB</sup> по количеству родившихся поросят на 1,9 поросенка, или 18 % ( $p < 0,05$ ), в том числе живых – на 1,5 поросенка, или 14 % ( $p < 0,001$ ), и количеству поросят при отъеме – на 0,3 поросенка, или 3,4 %. Также наблюдалась тенденция положительного влияния предпочтительного генотипа PRLR<sup>AA</sup> на массу гнезда при рождении на 0,6 кг, или 3,6 %, в 21 день на 2 кг, или 3,7 % и при отъеме – на 4,9 кг, или 5,2 %, и снижение процента аварийных опоросов на 7,4 %. Однако сохранность поросят у маток генотипа PRLR<sup>AA</sup> оказалась ниже, что явилось результатом технологической подсадки поросят в гнезда маток генотипа PRLR<sup>AB</sup> и PRLR<sup>BB</sup>, характеризующихся более низким многоплодием [18].

Следовательно, для улучшения репродуктивных признаков рекомендуется использовать свиноматок белорусской мясной породы генотипа PRLR<sup>AA</sup>, характеризующихся лучшими показателями многоплодия.

В результате изучения генетической структуры различных популяций свиней заводского типа белорусской мясной породы выявлено, что частота встречаемости генотипа H-FABP<sup>HH</sup> в популяции свиней из РСУП СГЦ «Заднепровский» изменялась в зависимости от половозрастной

<sup>1</sup> Способ определения и прогнозирования хозяйственно-полезных качеств свиней: заявка № 20010498. Респ. Беларусь, А 01 К / И. П. Шейко, Т. И. Епишко, А. Н. Епишко; заяв.: РУП «Институт животноводства НАН Беларуси»; заявл. 12.07.2001; опубл. 30.03.2002 // Официальный бюлл. – 2002. – № 4. – С. 6.

группы животных от 73,3 (свиноматки) до 82,0 % (хряки-производители), с концентрацией аллеля H-FABP<sup>H</sup> – 0,86–0,91 (табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Генетическая структура по гену H-FABP, аллельной системе H различных популяций и половозрастных групп свиней заводского типа в белорусской мясной породе

Table 4. Genetic structure according to the gene H-FABP, the allele system H of different populations and age-gender groups of factory-type pigs in the Belarusian beef breed

Хозяйство Farm	Половозрастная группа Age-gender group	n	Частота встречаемости Frequency of occurrence				
			генотипов, % of genotypes, %			аллелей of alleles	
			HH	Hh	hh	H	h
СГЦ «Заднепровский»	свиноматки	75	73,3	25,3	1,3	0,86	0,14
	хряки-производители	50	82,0	18,0	–	0,91	0,09
	ремонтные хрячки	23	73,9	26,1	–	0,74	0,26
	откормочный молодняк	10	80,0	20,0	–	0,90	0,10
СГЦ «Западный»	хряки-производители	15	46,7	53,3	–	0,73	0,27
ЗАО «Клевица»	откормочный молодняк	55	67,3	30,9	1,8	0,83	0,17
В среднем по породе:		228	70,5	28,9	1,6	0,83	0,17

В ЗАО «Клевица» у откормочного молодняка концентрация генотипа H-FABP и аллеля H-FABP<sup>H</sup> варьировала от 67,3 % до 0,83. Встречаемость животных с гетерозиготным генотипом H-FABP<sup>Hh</sup> в популяциях хряков-производителей варьировала от 18,0 (РСУП СГЦ «Заднепровский») до 53,3 % (РУСП СГЦ «Западный»), концентрация аллеля H-FABP<sup>H</sup> от 0,91 до 0,73 % соответственно, что свидетельствует о различной интенсивности селекционных процессов в данной популяции, направленных на увеличение мясной продуктивности животных. В среднем по заводскому типу в белорусской мясной породе концентрация генотипа H-FABP<sup>HH</sup> составила 70,5 %, аллеля H-FABP<sup>H</sup> – 0,83.

Наибольшая концентрация генотипа H-FABP<sup>dd</sup> и аллеля H-FABP<sup>d</sup> выявлена у хряков-производителей из РСУП СГЦ «Заднепровский» – 58,0% и 0,72 соответственно (табл. 5).

Т а б л и ц а 5. Генетическая структура по гену H-FABP, аллельной системе D различных популяций и половозрастных групп свиней заводского типа в белорусской мясной породе

Table 5. Genetic structure according to the gene H-FABP, the allele system D of different populations and age-gender groups of factory-type pigs in the Belarusian beef breed

Хозяйство Farm	Половозрастная группа Age-gender group	n	Частота встречаемости Frequency of occurrence				
			генотипов, % of genotypes, %			аллелей of alleles	
			DD	Dd	dd	D	d
СГЦ «Заднепровский»	свиноматки	75	13,2	36,8	50,0	0,32	0,68
	хряки-производители	50	14,0	28,0	58,0	0,28	0,72
	ремонтные хрячки	23	13,0	34,8	52,2	0,30	0,70
	откормочный молодняк	10	–	60,0	40,0	0,30	0,70
СГЦ «Западный»	хряки-производители	15	6,7	60,0	33,3	0,37	0,63
ЗАО «Клевица»	откормочный молодняк	55	9,1	47,3	43,6	0,33	0,67
В среднем по породе:		228	11,5	42,4	46,1	0,32	0,68

Установлено, что встречаемость животных с гетерозиготным генотипом H-FABP<sup>Dd</sup> разных половозрастных групп популяции свиней из РСУП СГЦ «Заднепровский» варьировала от 28,0 (хряки-производители) до 60,0 % (откормочный молодняк). В среднем по типу частота встречаемости генотипа H-FABP<sup>dd</sup> и аллеля H-FABP<sup>d</sup> составила 46,2 % и 0,68 соответственно [19–21].

**Заключение.** В результате проведенных исследований изучен полиморфизм генов CSN3, влияющих на содержание белка в молоке, BLAD-носителя синдрома иммунодефицита крупного рогатого скота, RYR-1, ESR, PRLR и H-FABP у разводимых пород свиней в Беларуси, ассоциированных с чувствительностью к стрессам, а также репродуктивными, откормочными и мясными качествами. В гене RYR-1 диагностировано два аллеля: RYR-1<sup>N</sup> – без мутации и RYR-1<sup>n</sup> – с точечной мутацией. Идентифицированы генотипы RYR-1<sup>NN</sup> свободные от мутаций (устойчивые к стрессу), RYR-1<sup>Nn</sup> – носители злокачественной гипертермии, RYR-1<sup>nn</sup> – чувствительные к стрессу. В гене ESR диагностированы аллели ESR<sup>A</sup> и ESR<sup>B</sup>, отвечающие за репродуктивные, откормочные и мясные качества. По ДНК-маркеру PRLR установлено положительное влияние генотипа PRLR<sup>AA</sup> на продуктивность свиноматок белорусской мясной породы, выразившееся в увеличении количества рожденных поросят на 11,8 %, в том числе живых на 14 %, в сравнении с генотипом PRLR<sup>BB</sup>, по гену H-FABP<sup>HH</sup> выявлена тенденция снижения толщины шпика на 6,7–7,5 % ( $p \leq 0,05$ ,  $p \leq 0,01$ ).

На основе выявленных закономерностей взаимосвязи полиморфизма изученных генов предложены генетические маркеры для селекции крупного рогатого скота и свиней на повышение продуктивных качеств и здоровье сельскохозяйственных животных. Использование данных маркеров в селекции позволит проводить ДНК-тестирование племенных животных и ремонтного молодняка в раннем возрасте независимо от пола.

#### Список используемых источников

1. Шейко, И. П. Концепция развития животноводства Беларуси / И. П. Шейко, Р. И. Шейко // *Фундаментальные и прикладные проблемы повышения продуктивности животных и конкурентоспособности продукции животноводства в современных экономических условиях АПК РФ: Материалы Междунар. науч.-практ. конф.* – Ульяновск: Ульяновская ГСХА им. П. А. Столыпина, 2015. – Т. 1. – С. 28–32.
2. Шейко, И. П. Генетические методы интенсификации селекционного процесса в свиноводстве / И. П. Шейко, Т. И. Епишко. – Жодино, 2006. – 197 с.
3. Analysis of relationship between polymorphism in the ryanodin receptor gene (RYR-1) and certain reproductive traits in pigs / M. Kmiec [et al.] // *Folia Univ. agriculturae steninsis.* – Szczecin, 2005. – N 243. – P. 81–87.
4. Associations between polymorphism of the estrogen receptor gene (ESR1Aval, ESR/PVUII) and reproduction traits f Polish Landrace boars / M. Kmiec [et al.] // *Folia Univ. agriculturae steninsis.* – Szczecin, 2005. – N 243. – P. 89–95.
5. Шейко, И. П. Разработка методов молекулярной генной диагностики и их использование в свиноводстве Беларуси / И. П. Шейко, Н. А. Лобан, О. Я. Василюк // *Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. аграр. наук.* – 2005. – № 1. – С. 62–66.
6. Генетические профили свиней белорусской крупной белой породы, построенные на основе анализа ДНК-микросателлитов / И. П. Шейко [и др.] // *Вестн. белорусской государственной сельскохозяйственной академии.* – 2006. – № 3. – С. 99–102.
7. Селекция на повышение многоплодия свиноматок крупной белой породы методом молекулярной генной диагностики / И. П. Шейко [и др.] // *Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. аграр. наук.* – 2006. – № 3. – С. 77–81.
8. Walters, J. K. Genetic and phenotypic parameters in performance-tested pigs / J. K. Walters, M. K. Curran, P. A. Kentich // *Animal Production.* – 1977. – Vol. 25, N 2. – P. 225–232. doi.org/10.1017/s0003356100039441
9. Dependence of Polyallelic Blood Groups on Productive Traits of Pigs / I. P. Sheyko [et al.] // *Molecular mechanisms of genetic processes and biotechnology.* – Moscow, 2001. – P. 369.
10. Зиновьева, Н. А. Перспективы использования молекулярной генной диагностики сельскохозяйственных животных / Н. А. Зиновьева, Е. А. Гладырь // *ДНК-технологии в клеточной инженерии и маркирование признаков сельскохозяйственных животных: материалы междунар. конф.* – Дубровицы, 2001. – С. 44–49.
11. Лобан, Н. А. Комплексная система селекции свиней белорусской крупной белой породы / Н. А. Лобан // *Вестник НГАУ.* – 2011. – № 1(17). – С. 64–70.
12. Лобан, Н. А. Система повышения откормочных и мясных качеств свиней белорусской крупной белой породы селекционно-генетическими методами / Н. А. Лобан, О. Я. Василюк // *Актуальные проблемы интенсивного развития животноводства.* – Горки, 2011. – С. 158–165.
13. Епишко, Т. И. Использование гена RYR-1 в селекционных программах в свиноводстве / Т. И. Епишко // *Эпизоотология, иммунология, фармакология, санитария.* – 2005. – № 3. – С. 29–32.
14. Polymorphism of gene RYR-1 in a Belarus meat-type pig and its association with metabolic processes and productive qualities / Т. I. Yepishko [et al.] // *Russian Agricultural Sciences.* – 2005. – N 9. – P. 21–24.
15. Шейко, И. П. Скрининг гена RYR-1 в популяциях белорусской мясной породы / И. П. Шейко, Т. И. Епишко // *Вестник БГСХА.* – 2005. – № 1. – С. 67–70.
16. Шейко, И. П. Популяционный анализ полиморфизма гена RYR-1 пород свиней Беларуси различного направления продуктивности / И. П. Шейко, Т. И. Епишко, О. П. Курак // *Докл. РАСХН.* – 2006. – № 1. – С. 36–38.

17. Комплексное влияние генов ESR и RYR-1 на репродуктивные качества свиноматок крупной белой и белорусской мясной пород / И. П. Шейко [и др.] // Вестн. БСХА. – 2006. – № 4. – С. 65–68.
18. Ассоциация генов ESR, PRLR, FSHB и RYR-1 в воспроизводительной функции хряков-производителей / О. А. Епишко [и др.] // Проблемы интенсификации производства продуктов животноводства в Республике Беларусь. – Жодино, 2008. – С. 51–53.
19. Биотехнологические аспекты сохранения и рационального использования генофонда крупного рогатого скота и свиней Беларуси / И. П. Шейко [и др.] // От классических методов генетики и селекции к ДНК-технологиям. – Минск, 2007. – С. 107.
20. Диагностика полиморфизма гена H-FABP / Т. И. Епишко [и др.] // Актуальные проблемы интенсификации производства продукции животноводства. – Жодино, 2005. – С. 58–59.
21. Использование ДНК-технологий в селекции сельскохозяйственных животных / И. П. Шейко [и др.] // Актуальные проблемы интенсификации производства продукции животноводства. – Жодино, 2005. – С. 79–80.

## References

1. Sheyko I. P., Sheyko R. I. Concept of Livestock Development of Belarus. *Fundamental'nye i prikladnye problemy povysheniya produktivnosti zhivotnykh i konkurentosposobnosti produktov zhivotnovodstva v sovremennykh ekonomicheskikh usloviyakh APK RF: Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. T. 1* [Fundamental and applied problems of increasing the productivity of animals and the competitiveness of livestock products in the current economic conditions of the agrarian and industrial complex of the Russian Federation: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference. Vol. 1]. Ulyanovsk, Ulyanovsk State Agricultural Academy named after P. A. Stolypin, 2015, pp. 28–32 (in Russian).
2. Sheiko I. P., Epishko T. I. *Genetic methods for intensification of the selection process in pig breeding*. Zhodino, 2006. 197 p. (in Russian).
3. Kmiec M., Terman A., Kulig H., Polasik D. Analysis of relationship between polymorphism in the ryanodin receptor gene (RYR-1) and certain reproductive traits in pigs. *Folia Universitatis agriculturae steninsis*, Szczecin, 2005, no. 243, pp. 81–87.
4. Kmiec M., Terman A., Ziemak J., Kowalewska-Luczak I. Associations between polymorphism of the estrogen receptor gene (ESR1Aval, ESR/PVUII) and reproduction traits of Polish Landrace boars. *Folia Universitatis agriculturae steninsis*, Szczecin, 2005, no. 243, pp. 89–95.
5. Sheiko I. P., Loban N. A., Vasiluk O. Ya. Development of methods of molecular gene diagnostics and their application in pig breeding of Belarus. *Vestsi Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya agrarnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian series*, 2005, no. 1, pp. 62–66 (in Russian).
6. Sheiko I. P., Loban N. A., Zinov'eva N. A., Larionova P. V. Genetic profiles of Belarusian large white pigs constructed on the basis of the analysis of DNA microsatellites. *Vestnik belorusskoi gosudarstvennoi sel'skokhoziaistvennoi akademii = Bulletin of the Belarussian State Agricultural Academy*, 2006, no. 3, pp. 99–102 (in Russian).
7. Sheiko I. P., Loban N. A., Vasiluk O. Ya., Drabinovitch D. S. Selection of prolificacy improvement of large white sows by the molecular genetic method. *Vestsi Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya agrarnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian series*, 2006, no. 3, pp. 77–81 (in Russian).
8. Walters J. K., Curran M. K., Kentich P. A. Genetic and phenotypic parameters in performance-tested pigs. *Animal Production*, 1977, vol. 25, no. 2, pp. 225–232. doi.org/10.1017/s0003356100039441
9. Sheyko I. P., Yepishko T. I., Fedorenkova L. A., Yepishko A. N. Dependence of Polyallelic Blood Groups on Productive Traits of Pigs. *Molecular mechanisms of genetic processes and biotechnology*, Moscow, 2001, pp. 369 (in Russian).
10. Zinov'eva H. A., Gladyr' E. A. Perspectives of use of the molecular gene diagnosis of agricultural animals. *DNK-tekhnologii v kletchnoi inzhenerii i markirovanie priznakov sel'skokhoziaistvennykh zhivotnykh: materialy mezhdunarodnoi konferentsii* [DNA technologies in cell engineering and sign marking of agricultural animals: Proceedings of the International Conference], Dubrovitsy, 2001, pp. 44–49 (in Russian).
11. Loban N. A. Complex System of Breeding Large White Belorussian Pigs. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Bulletin of NSAU (Novosibirsk State Agrarian University)*, 2011, no. 1(17), pp. 64–70 (in Russian).
12. Loban N. A., Vasiluk O. Ya. System of improving fattening and meat qualities of Belarusian large white pigs by the selective-genetic methods. *Aktual'nye problemy intensivnogo razvitiia zhivotnovodstva* [Actual problems for an intensive development of cattle breeding], Gorki, 2011, pp. 154–157 (in Russian).
13. Yepishko T. I. Use of the gene RYR-1 in the selection programs on pig breeding. *Epizootologiya, immunobiologiya, farmakologiya, sanitariia = Epizootology, immunobiology, pharmacology, sanitation*, 2005, no. 3, pp. 29–32 (in Russian).
14. Yepishko T. I., Sheyko R. I., Kurak O. P., Zurina N. V., Kovalchuk M. A. Polymorphism of gene RYR-1 in a Belarus meat-type pig and its association with metabolic processes and productive qualities. *Russian Agricultural Sciences*, 2005, no. 9, pp. 21–24.
15. Sheyko I. P., Yepishko T. I. Screening of the gene RYR-1 in Belarusian beef breed populations. *Vestnik belorusskoi gosudarstvennoi sel'skokhoziaistvennoi akademii = Bulletin of the Belarussian State Agricultural Academy*, 2005, no. 1, pp. 67–70 (in Russian).
16. Sheyko I. P., Yepishko T. I., Kurak O. P. Population analysis of the gene RYR-1 polymorphism of different-productivity pigs of Belarus. *Doklady Rossiiskoi akademii sel'skokhoziaistvennykh nauk = Russian Agricultural Sciences*, 2006, no. 1, pp. 36–38 (in Russian).

17. Sheiko I. P., Zhurina N. V., Epishko T. I., Kurak O. P. **Complex influence of the genes ESR and RYR-1 on the reproductive qualities of large white and Belarusian beef breed sows.** *Vestnik belorusskoi gosudarstvennoi sel'skokhoziaistvennoi akademii = Bulletin of the Belarussian State Agricultural Academy*, 2006, no. 4, pp. 65–68 (in Russian).

18. Epishko T. I., Sheiko R. I., Kalashnikova L. A. **Association of the genes ESR, PRLR, FSHB and RYR-1 in the reproductive functions of boar-producers.** *Problemy intensifikatsii proizvodstva produktov zhitovnovodstva v Respublike Belarus'* [Problems for intensification of the production of livestock products in the Republic of Belarus]. Zhodino, 2008, pp. 51–53 (in Russian).

19. Epishko T. I., Kurak O. P., Sheiko R. I., Petrushko I. S., Zhurina N. V., Koval'chuk M. A., Griбанова Zh. A., Epishko O. A. **Biotechnological aspects of conservation and rational use of the gene pool of cattle and pigs of Belarus.** *Ot klassicheskikh metodov genetiki i seleksii k DNK-tekhnologiiam* [From the classical methods of genetics and selection DNA technologies]. Minsk, 2007, pp. 107 (in Russian).

20. Sheiko R. I., Kurak O. P., Koval'chuk M. A., Zhurina N. V. **Diagnosis of the gene H-FABP polymorphism.** *Aktual'nye problemy intensifikatsii proizvodstva produktsii zhitovnovodstva* [Actual problems for intensification of the production of livestock products]. Zhodino, 2005, pp. 58–59 (in Russian).

21. Epishko T. I., Sheiko R. I., Kurak O. P. **Use of DNA technologies in the selection of agricultural animals.** *Aktual'nye problemy intensifikatsii proizvodstva produktsii zhitovnovodstva* [Actual problems for intensification of the production of livestock products]. Zhodino, 2005, pp. 79–80 (in Russian).

### **Информация об авторе**

*Шейко Руслан Иванович* – д-р **сельскохозяйственных наук**, доцент, заведующий лабораторией. Научно-практический центр НАН Беларуси по животноводству (ул. Фрунзе, 11, 222160, Жодино, Минская обл., Республика Беларусь). E-mail: belniig@tut.by.

### **Information about the authors**

*Sheyko Ruslan Ivanovich* – D. Sc. (Agrarian), Assistant Professor, Head of the Laboratory. Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus on Animal Husbandry (11, Frunze Str., 222160, Zhodino, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: belniig@tut.by.