

# ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

---

МИНСК. БЕЛОРУССКАЯ НАУКА. 2018. ТОМ 62. № 2

---

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. Клиин**

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. 2018. Т. 62. № 2

*Выходит на русском, белорусском и английском языках*

---

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

Сдано в набор 05.04.2018. Выпуск в свет 27.04.2018. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 162 экз. Заказ 73.

Цена: индивидуальная подписка – 10,47 руб.; ведомственная подписка – 25,45 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, 2018

# DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

---

MINSK. BELARUSKAYA NAVUKA. 2018. Vol. 62. No. 2

---

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

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

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

Editor-in-Chief

**Vladimir Grigorievich Gusakov**

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

Editorial Board

**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. 2018. Vol. 62. No. 2

*Printed in Russian, Belarusian and English languages*

---

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

Sent for press 05.04.2018. Output 27.04.2018. Format 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Offset paper.  
Digital press. Printed sheets 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 162 copies. Order 73.  
Price: individual subscription – 10,47 BYN, departmental subscription – 25,45 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, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

- Янчевский В. И., Рыжков А. А.** Классификация ветвящихся дискретно нормированных гензелевых инволютивных слабо разветвлённых алгебр с делением ..... 135
- Васьковский М. М., Задорожнюк А. О.** Асимптотическое поведение резисторных расстояний в графах Кэли ..... 140

### ИНФОРМАТИКА

- Ковалев М. Я.** Абсолютная устойчивость в задачах оптимального выбора с фиксированным прошлым.... 147

### ФИЗИКА

- Троянчук И. О., Бушинский М. В., Терешко Н. В., Чобот А. Н., Мантыцкая О. С., Чобот Г. М., Пастушок С. Н., Добрянский В. М.** Магнитные фазовые превращения в Sb-замещённых редкоземельных магнититах на основе ионов  $Mn^{3+}$  ..... 151
- Курочкин Ю. А., Томильчик Л. М.** О параметризации преобразований комплексной группы Лоренца для пространств с вещественной метрикой..... 159
- Гузатов Д. В., Гапоненко С. В.** Наносенсор показателя преломления на основе плазмонного усиления фотолюминесценции ..... 164

### ХИМИЯ

- Гайдукевич И. В., Сушко Т. А., Тумилович А. М., Гилеп А. А., Усанов С. А.** Особенности взаимодействия азолсодержащих соединений с полиморфными изоформами CYP2C9 ..... 170
- Гурский А. Л., Барановский А. В., Драшар П., Жабинский В. Н., Хрипач В. А.** Синтез конъюгата 24-эпикастастерона с флуоресцентным красителем BODIPY ..... 178
- Бильдюкевич А. В., Плиско Т. В., Любимова Е. С., Пенькова А. В., Дмитренко М. Е.** Получение и свойства тонкопленочных композиционных полуволоконных мембран для ультрафильтрации с низким номинальным молекулярно-массовым пределом отсека (на англ. яз.)..... 185

### БИОЛОГИЯ

- Суховеева С. В., Кабачевская Е. М., Радевич Н. А., Волотовский И. Д.** Зависимость экспрессии генов, контролирующих функционирование брассиностероидов и этилена в клетках растений томата, от гравити-муляции их верхушечных листьев ..... 193
- Лемеш В. А., Мозгова Г. В., Пилюк Я. Э., Хоружий Н. Е., Бык Е. С., Буракова А. А.** Роль генов *RLM* и *AVRLM* в реализации специфической устойчивости к фомозу у рапса ..... 203
- Воронова Н. В., Воробьева М. М., Буга С. В.** Взаимосвязь особенностей экологии и биологии вида у тлей с вариабельностью митохондриальных генов..... 210

### МЕДИЦИНА

- Красный С. А., Мавричев С. А., Евмененко А. А., Тараненко С. В.** Отдаленные результаты лечения рака эндометрия высокого риска I стадии в зависимости от морфологического типа опухоли..... 217

### НАУКИ О ЗЕМЛЕ

- Кудельский А. В.** Галогенез в Припятском палеорифте ..... 228

### ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Ермаков С. Ф.** Эффект повышения адсорбционной активности холестерических жидкокристаллических соединений в процессе трения твердых тел ..... 236
- Ксенофонтов М. А.** Создание эффективных наукоемких машин для производства изделий из полимерных композитов ..... 244
- Рубаник В. В.** Термокинетическая ЭДС в сплавах с эффектом памяти формы при термоупругих фазовых превращениях ..... 250

**CONTENTS***MATHEMATICS*

- Yanchevskii V. I., Ryzhkov A. A.** Classification of ramified discretely valued Henselian division algebras with involutions ..... 135
- Vaskouski M. M., Zadorozhnyuk A. O.** Asymptotic behavior of resistance distances in Cayley graphs ..... 140

*INFORMATICS*

- Kovalyov M. Ya.** Absolute robustness for optimal selection problems with fixed past ..... 147

*PHYSICS*

- Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Tereshko N. V., Chobot A. N., Mantyskaya O. S., Chobot G. M., Pastushonok S. N., Dobryansky V. M.** Magnetic phase transformations in Sb-substituted rare-earth manganites based on Mn<sup>3+</sup> ions ..... 151
- Kurochkin Yu. A., Tomilchik L. M.** Parametrization of the transformations of the Lorentz complex group for spaces with real metrics ..... 159
- Guzatov D. V., Gaponenko S. V.** Refractive index nanosensor using plasmonic enhancement of photoluminescence ..... 164

*CHEMISTRY*

- Haidukevich I. V., Sushko T. A., Tumilovich A. M., Gilep A. A., Usanov S. A.** Peculiarities of interaction of azole-containing drugs and pesticides with CYP2C9 polymorphic isoforms ..... 170
- Hurski A. L., Baranovsky A. V., Drasar P., Zhabinskii V. N., Khripach V. A.** Synthesis of 24-epicastasterone conjugate with fluorescent dye BODIPY ..... 178
- Bildyukevich A. V., Plisko T. V., Liubimova A. S., Penkova A. V., Dmitrenko M. E.** Fullerenol-polyamide thin film composite hollow fiber membranes for low molecular weight cut-off ultrafiltration ..... 185

*BIOLOGY*

- Sukhaveyeva S. V., Kabachevskaya A. M., Radtsevich N. A., Volotovskii I. D.** Dependence of expression of genes controlling brassinosteroids and ethylene on gravistimulation in cells of tomato apical leaves ..... 193
- Lemesh V. A., Mozgova G. V., Pilyuk Ya. E., Horuzhiy N. E., Byk E. S., Burakova A. A.** The role of *RLM* and *AVRLM* genes in the realization of rape specific resistance to blackleg ..... 203
- Voronova N. V., Varabyova M. M., Buga S. V.** The interaction between the ecological and biological traits of species in aphids and the mitochondrial gene variability ..... 210

*MEDICINE*

- Krasny S. A., Mavrichev S. A., Evmenenko A. A., Taranenko S. V.** Long-term results of treatment of endometrial cancer of high-risk stage I depending on the morphological tumor type ..... 217

*EARTH SCIENCES*

- Kudelsky A. V.** Halogenesis in the Pripjat paleorift ..... 228

*TECHNICAL SCIENCES*

- Ermakov S. F.** Effect of increasing the adsorptive activity of cholesteric liquid-crystal compounds in the friction of solid bodies ..... 236
- Ksenofontov M. A.** Designing high-performance knowledge-based machines for manufacture of polymer composite products ..... 244
- Rubanik V. V.** Thermokinetic EMF in shape memory alloys under thermoelastic phase transformations ..... 250

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**МАТЕМАТИКА**  
**MATHEMATICS**

УДК 514.142  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-135-139

Поступило в редакцию 28.12.2017  
Received 28.12.2017

**Академик В. И. Янчевский<sup>1</sup>, А. А. Рыжков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

**КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕТВЯЩИХСЯ ДИСКРЕТНО НОРМИРОВАННЫХ ГЕНЗЕЛЕВЫХ  
ИНВОЛЮТИВНЫХ СЛАБО РАЗВЕТВЛЁННЫХ АЛГЕБР С ДЕЛЕНИЕМ**

**Аннотация.** Сообщение ставит своей целью классификацию слабо разветвлённых ветвящихся алгебр с делением, обладающих унитарными инволюциями, над гензелевыми дискретно нормированными полями в терминах их алгебр вычетов и специальных образующих.

**Ключевые слова:** алгебра с делением, унитарные инволюции, слабо разветвлённые алгебры

**Для цитирования:** Янчевский, В. И. Классификация ветвящихся дискретно нормированных гензелевых инволютивных слабо разветвлённых алгебр с делением / В. И. Янчевский, А. А. Рыжков // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 135–139. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-135-139

**Academician Vyacheslav I. Yanchevskii<sup>1</sup>, Aleksander A. Ryzhkov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

**CLASSIFICATION OF RAMIFIED DISCRETELY VALUED HENSELIAN DIVISION ALGEBRAS  
WITH INVOLUTIONS**

**Abstract.** The aim of the paper is to classify ramified division algebras with unitary involutions over discretely valued Henselian fields in terms of their residual algebras and special generators.

**Keywords:** division algebra, unitary involutions, tamely ramified algebras

**For citation:** Yanchevskii V. I., Ryzhkov A. A. Classification of ramified discretely valued Henselian division algebras with involutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 135–139 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-135-139

**Введение.** В [1] была рассмотрена проблема описания внутреннего строения конечномерных простых центральных ветвящихся алгебр с унитарными инволюциями гензелевых относительно дискретного нормирования.

Пусть  $k$  – поле,  $K/k$  – его квадратичное сепарабельное расширение и  $(D_1, \tau_1), (D_2, \tau_2)$  – две центральные  $K$ -алгебры с унитарными  $K/k$ -инволюциями  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответственно. Напомним следующее определение.

**О п р е д е л е н и е 1.** Алгебры  $(D_1, \tau_1)$  и  $(D_2, \tau_2)$  называются изоморфными как алгебры с инволюциями (инволютивные алгебры), если существует  $k$ -изоморфизм  $F: D_1 \rightarrow D_2$  такой, что  $\tau_1 \circ F = F \circ \tau_2$ . Инволютивные алгебры  $D_1$  и  $D_2$ , центральные над  $K$ , называются изоморфными над  $K$ , если вышеупомянутый изоморфизм  $F$  является  $K$ -изоморфизмом.

Цель настоящего сообщения – получить классификацию таких инволютивных алгебр с точностью до  $K$ -изоморфизма в терминах их алгебр вычетов.

Для точного изложения классификационных результатов нам потребуются следующие обозначения и определения.

**О п р е д е л е н и е 2.** Унитарной инволюцией центральной  $K$ -алгебры  $D$  называется её анти-автоморфизм  $\tau$  второго порядка с нетривиальным ограничением на  $K$ . Для поля  $k$  инвариантов  $\tau$  поля  $K$ ,  $K/k$  – квадратичное расширение Галуа. В этом случае  $\tau$  называется  $K/k$ -инволюцией.

**О п р е д е л е н и е 3.** Нормирование поля называется дискретным, если его упорядоченная группа значений изоморфна подгруппе аддитивной группы целых чисел (с естественным порядком).

Пусть  $K$  – поле с гензелевым дискретным нормированием ( $\text{char } K \neq 2$ ),  $D$  – центральная  $K$ -алгебра с делением, обладающая унитарной  $K/k$ -инволюцией.

Ниже через  $Z(A)$  будем обозначать центр кольца  $A$ .

В случае гензелевого поля  $k$  его нормирование  $v_k$  однозначно продолжается до нормирований  $v_K$  поля  $K$  и  $v_D = v$  алгебры  $D$ .

Для нормирования  $v$  обычно определяют:

кольцо нормирования  $V_D = \{d \in D^* \mid v(d) \geq 0\} \cup \{0\}$ ;

идеал нормирования  $M_D = \{d \in D^* \mid v(d) > 0\} \cup \{0\}$  (единственный двусторонний максимальный идеал кольца  $V_D$ );

группа  $v$ -единиц  $U_D = V_D - M_D = V_D^*$  и её подгруппа  $1 + M_D = \{1 + m \mid m \in M_D\}$ ;

алгебра вычетов  $\bar{D} = V_D / M_D$  нормирования  $v$  и группа значений  $\Gamma_D = v(D^*)$ .

Более общо, для произвольного подмножества  $S \subset V_D$  через  $\bar{S}$  будем обозначать совокупность образов элементов из  $S$  при каноническом гомоморфизме (гомоморфизме редукции, гомоморфизме перехода к вычатам) из  $V_D$  в  $\bar{D}$ .

Так как  $V_D^\tau = V_D$  и  $M_D^\tau = M_D$ , то вместе с инволюцией  $\tau$  определена её редукция  $\bar{\tau}: \bar{D} \rightarrow \bar{D}$ , для произвольного  $d \in V_D: (d + M_D)^\tau = d^\tau + M_D$ .

**О п р е д е л е н и е 4.** Внутренний автоморфизм центральной  $K$ -алгебры  $D$ , который переводит элемент  $d \in D$  в  $xdx^{-1}$ , будем обозначать через  $i_x$ .

Для решения проблемы классификации весьма полезным является понятие остова для гензелевой дискретно нормированной алгебры с делением.

Следующее утверждение хорошо известно.

**П р е д л о ж е н и е 1.** В каждой слабо разветвлённой центральной ветвящейся  $K$ -алгебре  $\bar{D}$  с делением существует внутренний автоморфизм  $\bar{\varphi} = i_{\bar{u}}$  такой, что ограничение  $\bar{\varphi}$  на  $Z(\bar{D})$  является образующей циклической группы Галуа  $\text{Gal}(Z(\bar{D})/\bar{K})$  порядка  $e$ , и  $\Gamma^e = \pi_{\bar{K}u}$ , где  $\pi_{\bar{K}} \in K$  является образующей идеала нормирования  $M_{\bar{K}}$  и  $u \in U_D$ .

Зафиксируем до конца сообщения произвольную образующую  $\pi_{\bar{K}}$  идеала нормирования  $M_{\bar{K}}$ . Таким образом, со всякой такой алгеброй  $\bar{D}$  можно связать упорядоченный набор  $(\bar{D}, \bar{\varphi}, \bar{u})$ , который называется остовом этой алгебры.

Более общо, остовом, связанным с  $\bar{K}$ -алгеброй  $\bar{D}$ , назовём упорядоченную тройку  $(\bar{D}, \tilde{\varphi}, \tilde{u})$ , где  $\tilde{\varphi}$  –  $\bar{K}$ -автоморфизм алгебры  $\bar{D}$ , ограничение которого на  $Z(\bar{D})$  является образующей группы Галуа  $\text{Gal}(Z(\bar{D})/\bar{K})$  порядка  $e$ , и ненулевого элемента  $\tilde{u}$ , такого, что  $\tilde{\varphi}^e = i_{\tilde{u}}$ .

**П р е д л о ж е н и е 2.** Всякий остов  $(\bar{D}, \tilde{\varphi}, \tilde{u})$  является остовом для подходящей дискретно нормированной гензелевой слабо разветвлённой алгебры  $D$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Пусть  $I$  – неразветвлённая над  $K$  алгебра с алгеброй вычетов  $\bar{D}$ . Тогда автоморфизм  $\tilde{\varphi}$  в силу теоремы 1 из [2] поднимается до автоморфизма  $\varphi$  алгебры  $I$ . Далее обозначим через  $u$  подъём элемента  $\tilde{u}$  в алгебре  $I$ . Рассмотрим кольцо  $I[x, \varphi]$  некоммутативных многочленов от  $x$  над  $I$  относительно автоморфизма  $\varphi$ . Заметим, что  $(x^e - \pi_{\bar{K}}u)$  – максимальный двусторонний идеал в кольце  $I[x, \varphi]$ . Тогда  $I[x, \varphi] / (x^e - \pi_{\bar{K}}u)$  является алгеброй с делением  $D$ , причём  $I[x, \varphi] / (x^e - \pi_{\bar{K}}u) = I + Ix + Ix^2 + \dots + Ix^{e-1}$  и  $i_x|_I = \varphi$ . Прямая проверка показывает, что упорядоченная тройка  $(\bar{D}, \tilde{\varphi}, \tilde{u})$  является остовом алгебры  $D$ .

Более точно в [1] была установлена справедливость следующего утверждения.

**П р е д л о ж е н и е 3.** В каждой слабо разветвлённой дискретно нормированной центральной ветвящейся  $K$ -алгебре  $D$  с делением, обладающей унитарной  $K/k$ -инволюцией  $\tau$ , существуют

$\tau$ -инвариантная алгебра инерции  $I$  и специальная  $\tau$ -инвариантная образующая  $\Pi$  такие, что автоморфизм  $\varphi = i_{\Pi}$  при ограничении на  $Z = Z(I)$  индуцирует образующую циклической группы Галуа  $\text{Gal}(Z / K)$  порядка  $e$  и  $\Pi^e = \pi_K u$ , где  $\pi_K \in K$  является образующей идеала нормирования  $M_K$  и  $u \in U_r$ .

Для инволютивных алгебр понятие остова определяется следующим образом.

**О п р е д е л е н и е 5.** Упорядоченный набор  $(\bar{D}, \bar{\varphi}, \bar{u}, \bar{\tau})$ , состоящий из  $\bar{K}$ -алгебры  $\bar{D}$ , её  $\bar{K}$ -автоморфизма  $\bar{\varphi}$ , ограничение которого на  $Z(\bar{D})$  является образующей группы Галуа  $\text{Gal}(Z(\bar{D}) / \bar{K})$ , ненулевого элемента  $\bar{u}$  и инволюции  $\bar{\tau}$  алгебры  $\bar{D}$ , будем называть инволютивным остовом дискретно нормированной гензелевой слабо разветвлённой инволютивной алгебры  $D$  с делением, если выполняются следующие соотношения:  $\bar{D} = \overline{D}$ ,  $\bar{\varphi} = \overline{\varphi}$ ,  $\bar{\varphi}^e = i_{\bar{u}}$ ,  $\bar{u} = \overline{u}$ ,  $\bar{u}^{\bar{\varphi}} = \overline{u}$ ,  $\bar{\tau} = \overline{\tau}$  и  $\bar{u}^{\bar{\tau}} = \overline{u} \pi_K^{\tau-1}$ .

**П р е д л о ж е н и е 4.** Всякий инволютивный остов  $(\bar{D}, \bar{\varphi}, \bar{u}, \bar{\tau})$  является остовом для подходящей дискретно нормированной гензелевой слабо разветвлённой инволютивной алгебры  $D$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Приведём способ построения алгебры  $D$  с заданным остовом  $(\bar{D}, \bar{\varphi}, \bar{u}, \bar{\tau})$ . Ввиду замечания 3.4 из [3] существует неразветвлённая  $K$ -алгебра  $I$  такая, что  $\bar{I} = \bar{D}$ . В силу теорем 1 и 2 из [2] существуют автоморфизм  $\varphi$  и инволюция  $\tau$  алгебры  $I$  такие, что  $\bar{\varphi} = \overline{\varphi}$ ,  $\bar{\tau} = \overline{\tau}$ , если  $\text{char } \bar{K} \neq 2$ . Однако, как установил первый из авторов, такая инволюция  $\tau$  существует и в случае  $\text{char } \bar{K} = 2$  при условии, что расширение  $K / k$  слабо разветвлено. Пусть далее  $u$  – подъём элемента  $\bar{u}$  в алгебре  $I$ . Рассмотрим кольцо  $I[x, \varphi]$  некоммутативных многочленов от  $x$  над  $I$  относительно автоморфизма  $\varphi$ . Инволюцию  $\tau$  продолжим на алгебру  $I[x, \varphi]$ , положив  $x^{\tau} = x$ . Заметим, что  $(x^e - \pi_K u)$  – максимальный двусторонний идеал в кольце  $I[x, \varphi]$ . Кроме того, многочлен  $x^e - \pi_K u$   $\tau$ -инвариантен, и потому  $\tau$ -инвариантным является и идеал  $(x^e - \pi_K u)$ . Тогда  $D = I[x, \varphi] / (x^e - \pi_K u)$  является инволютивной алгеброй с делением, причём  $D = I + Ix + Ix^2 + \dots + Ix^{e-1}$  и  $i_x = \varphi$ . Таким образом, алгебра  $D$  с инволюцией  $\tau$  обладает инволютивным остовом  $(\bar{D}, \bar{\varphi}, \bar{u}, \bar{\tau})$ .

**З а м е ч а н и е.** Для неразветвлённой алгебры  $D / K$  остов можно выбрать в виде  $(\bar{D}, id_{\bar{D}}, 1)$ .

Отметим также справедливость следующего утверждения.

**П р е д л о ж е н и е 5.** Пусть  $(\bar{D}, \bar{\varphi}, \bar{u})$  и  $(\bar{E}, \bar{\psi}, \bar{v})$  – два остова. Тогда эти остовы порождают  $K$ -изоморфные алгебры в том и только том случае, когда выполнены следующие условия  $\bar{D} \cong_{\bar{K}} \bar{E}$ ,  $\bar{\psi} = \bar{\varphi} i_{\bar{g}}$ ,  $\bar{v} = \bar{G} \bar{u}$ , где  $\bar{G} = \bar{g} \bar{g}^{\bar{\varphi}} \dots \bar{g}^{\bar{\varphi}^{e-1}}$ .

Ниже нам потребуется следующее определение одного класса расширений Галуа.

**О п р е д е л е н и е 6.** Расширение полей  $L / k$  называется диэдральным степени  $n$ , если его группа Галуа представима в виде полупрямого произведения циклической группы  $\langle h \rangle$  порядка  $n$  и группы  $\langle \tau \rangle$  второго порядка со следующим определяющим соотношением:

$$\tau h \tau = h^{-1}.$$

Предыдущее предложение позволяет установить справедливость следующего утверждения.

**Т е о р е м а 1.** Пусть  $K$  – гензелево дискретно нормированное поле,  $D_1$  и  $D_2$  – две слабо разветвлённые центральные ветвящиеся  $K$ -алгебры с делением. Тогда  $D_1 \cong_K D_2$  в том и только том случае, когда существует  $\bar{K}$ -изоморфизм  $\Phi: \bar{D}_1 \rightarrow \bar{D}_2$  такой, что остовы  $(\Phi(\bar{D}_1), \Phi^{-1} \circ \varphi_1 \circ \Phi, \Phi(u_1))$ ,  $(\bar{D}_2, \varphi_2, u_2)$  порождают  $K$ -изоморфные алгебры.

Далее выясним при каких условиях для алгебр вычетов две слабо разветвлённые центральные ветвящиеся  $K$ -алгебры с делением, обладающие унитарными  $K / k$ -инволюциями, изоморфны как алгебры с инволюциями.

**Т е о р е м а 2.** Пусть  $K$  – гензелево дискретно нормированное поле и расширение  $K / k$  является слабо разветвлённым,  $D_1$  и  $D_2$  – две слабо разветвлённые центральные ветвящиеся  $K$ -алгебры с делением, обладающие унитарными  $K / k$ -инволюциями  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответственно. Тогда инволютивная алгебра  $(D_1, \tau_1)$   $K$ -изоморфна инволютивной алгебре  $(D_2, \tau_2)$  в том и только том случае, когда существует  $\bar{K}$ -изоморфизм  $\Phi: \bar{D}_1 \rightarrow \bar{D}_2$  такой, что два остова  $(\Phi(\bar{D}_1),$

$\Phi^{-1} \circ \overline{\varphi_1} \circ \Phi$ ,  $\Phi(\overline{u_1})$ ,  $\Phi^{-1} \circ \overline{\tau_1} \circ \Phi$ ,  $(\overline{D_2}, \overline{\varphi_2}, \overline{u_2}, \overline{\tau_2})$  порождают  $K$ -изоморфные алгебры, причём  $\overline{D_1}$  и  $\overline{D_2}$   $K$ -изоморфны как алгебры с унитарными инволюциями  $\overline{\tau_1}$  и  $\overline{\tau_2}$ .

**Доказательство.** Пусть алгебра  $(D_1, \tau_1)$   $K$ -изоморфна алгебре  $(D_2, \tau_2)$ , что влечёт  $\overline{K}$ -изоморфность алгебр  $(\overline{D_1}, \overline{\tau_1})$  и  $(\overline{D_2}, \overline{\tau_2})$ . Следовательно, существует  $\overline{K}$ -изоморфизм  $\Phi: \overline{D_1} \rightarrow \overline{D_2}$  такой, что  $\Phi(\overline{D_1}) = \overline{D_2}$ ,  $\Phi^{-1} \circ \overline{\varphi_1} \circ \Phi = \overline{\varphi_2}$  и  $\Phi(\overline{u_1}) = \overline{u_2}$ .

Обратно, пусть  $\overline{D_1}$  и  $\overline{D_2}$   $\overline{K}$ -изоморфны как алгебры с инволюциями  $\overline{\tau_1}$  и  $\overline{\tau_2}$ . Обозначим этот изоморфизм через  $\overline{\Psi}$  и положим  $\mu = \overline{\Psi}^{-1} \circ \overline{\tau_1} \circ \overline{\Psi}$ . Заметим, что  $\mu = \overline{\tau_2} \circ \overline{i_s}^{-1}$  и в силу изоморфности алгебр  $(\overline{D_1}, \overline{\tau_1})$  и  $(\overline{D_2}, \overline{\tau_2})$  можно считать, что  $\overline{s} = \overline{g} \overline{g}^{-\tau_2}$ . Обозначим через  $b$  прообраз элемента  $\overline{g}$  в алгебре  $D_2$ . Нетрудно видеть, что редукция элемента  $b^{-1} s b^{-\tau_2}$  равна 1, следовательно,  $b^{-1} s b^{-\tau_2} = 1 + m$ , где  $m \in M_{D_2}$ . Нетрудно видеть, что  $1 + m$   $\tau_2$ -инвариантен. Тогда элемент  $1 + m$  является нормой некоторого элемента  $1 + p \in 1 + M_{D_2}$ , т. е.  $1 + m = (1 + p)(1 + p)^{\tau_2}$ , в силу слабой разветвлённости расширения  $K(1 + m) / k(1 + m)$ . Следовательно, элемент  $s = b(1 + p)(b(1 + p))^{\tau_2}$   $\tau_2$ -инвариантен и  $\Psi \circ i_{b(1+p)}$  является  $K$ -изоморфизмом инволютивных  $K$ -алгебр  $(D_1, \tau_1)$  и  $(D_2, \tau_2)$ , что завершает доказательство теоремы.

Для специальных полей  $\overline{k}$  теорема 2 позволяет получить явное описание классов эквивалентности таких алгебр.

**Теорема 3.** Пусть  $\overline{k}$  – поле алгебраических чисел или поле когомологической размерности, не превосходящей 2. Тогда алгебры  $(D_1, \tau_1)$  и  $(D_2, \tau_2)$  нечётных индексов  $K$ -изоморфны как алгебры с инволюциями в том и только том случае, если  $D_1$  и  $D_2$  –  $K$ -изоморфны.

**Доказательство.** В силу предложений 2.5 и 4.1 из [4] можно считать, что любой  $\tau_2$ -инвариантный элемент алгебры  $\overline{D_2}$  имеет следующий вид:

$$\overline{s} = \overline{g} \overline{g}^{-\tau_2}$$

для подходящего элемента  $\overline{g}$  из  $\overline{D_2}$ . Тогда, применив предыдущую теорему, заключаем, что алгебры  $D_1$  и  $D_2$   $K$ -изоморфны как алгебры с инволюциями.

**Заключение.** В сообщении получена классификация слабо разветвлённых ветвящихся алгебр с делением, обладающих унитарными инволюциями  $\tau$ , над гензелевыми дискретно нормированными полями в терминах их алгебр вычетов и специальных образующих с точностью до  $K$ -изоморфизма.

### Список использованных источников

1. Янчевский, В. И. Структура ветвящихся дискретно нормированных гензелевых инволютивных алгебр с делением / В. И. Янчевский, А. А. Рыжков // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 1. – С. 7–12.
2. Тихонов, С. В. Гомоморфизмы и инволюции неразветвлённых гензелевых алгебр с делением / С. В. Тихонов, В. И. Янчевский // Зап. науч. сем. ПОМИ. – 2014. – Т. 423. – С. 264–275.
3. Янчевский, В. И. Приведённая унитарная  $K$ -теория и тела над гензелевыми и дискретно нормированными полями / В. И. Янчевский // Изв. Акад. наук СССР, сер. матем. – 1978. – Т. 42, № 4. – С. 879–918.
4. Tikhonov, S. V. Symmetric Elements, Hermitian Forms, and Cyclic Involutions / S. V. Tikhonov, V. I. Yanchevskii // Communications in Algebra. – 2015. – Vol. 43, N 11. – P. 4735–4744. DOI: 10.1080/00927872.2014.952011

### References

1. Yanchevskii V. I., Ryzhkov A. A. Structure of ramified discretely valued Henselian division algebras with involutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 1, pp. 7–12 (in Russian).
2. Tikhonov S. V., Yanhevskii V. I. Homomorphisms and Involutions of Unramified Henselian Division Algebras. *Journal of Mathematical Sciences*, 2015, vol. 209, no. 4, pp. 657–664. DOI: 10.1007/s10958-015-2519-x
3. Jančevskii V. I. Reduced unitaryk-theory and division rings over discretely valued hensel fields. *Mathematics of the USSR – Izvestiya*, 1979, vol. 13, no. 1, pp. 175–213. DOI: 10.1070/IM1979v013n01ABEH002018
4. Tikhonov S. V., Yanchevskii V. I. Symmetric Elements, Hermitian Forms, and Cyclic Involutions. *Communications in Algebra*, 2015, vol. 43, no. 11, pp. 4735–4744. DOI: 10.1080/00927872.2014.952011

**Информация об авторах**

*Янчевский Вячеслав Иванович* – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий отделом. Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yanch@im.bas-net.by.

*Рыжков Александр Андреевич* – магистрант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexander.ryzhkov.96@gmail.com.

**Information about the authors**

*Yanchevskii Vyacheslav Ivanovich* – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department. Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanch@im.bas-net.by.

*Ryzhkov Alexander Andreevich* – Undergraduate. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexander.ryzhkov.96@gmail.com.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 511.622

DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-140-146

Поступило в редакцию 30.01.2018

Received 30.01.2018

**М. М. Васьковский, А. О. Задорожнюк***Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь***АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕЗИСТОРНЫХ РАССТОЯНИЙ  
В ГРАФАХ КЭЛИ***(Представлено академиком Н. А. Изобовым)*

**Аннотация.** В настоящей работе доказаны асимптотически точные оценки для резисторных расстояний в некоторых семействах графов Кэли при условии, что функция роста является как минимум субэкспоненциальной, а диаметр либо обратная величина к спектральному пробелу полиномиальны по степени графа.

**Ключевые слова:** граф Кэли, резисторное расстояние, спектральный пробел, изопериметрическая постоянная

**Для цитирования:** Васьковский, М. М. Асимптотическое поведение резисторных расстояний в графах Кэли / М. М. Васьковский, А. О. Задорожнюк // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 140–146. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-140-146

**Maksim M. Vaskouski, Anna O. Zadorozhnyuk***Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus***ASYMPTOTIC BEHAVIOR OF RESISTANCE DISTANCES IN CAYLEY GRAPHS***(Communicated by Academician Nikolai A. Izobov)*

**Abstract.** In the present paper, we prove asymptotically exact bounds for resistance distances in families of Cayley graphs that either have a girth of more than 4 or are free of subgraphs  $K_{2,t}$ , assuming that the growth function is at least subexponential, and either the diameter or the inverse value of the spectral gap are polynomial with respect to degrees of a graph.

**Keywords:** Cayley graphs, resistance distance, spectral gap, isoperimetric constant

**For citation:** Vaskouski M. M., Zadorozhnyuk A. O. Asymptotic behavior of resistance distances in Cayley graphs. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 140–146 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-140-146

Рассмотрим произвольный связный неориентированный граф  $G = (V, E)$ , где  $V$  – множество вершин,  $E$  – множество ребер. Для любых двух различных вершин  $u, v \in V$  определим время связи  $C_{u,v}$  как ожидаемое число шагов, за которое случайное блуждание из вершины  $u$  впервые достигнет вершины  $v$  и вернется обратно в вершину  $u$ . Резисторным расстоянием (или, кратко, сопротивлением)  $R_{u,v}$  между вершинами  $u, v \in V$  называется величина  $\frac{C_{u,v}}{2|E|}$  [1]. Отметим, что резисторное расстояние может быть определено на основе законов Кирхгофа и Ома как сопротивление между вершинами  $u$  и  $v$  в электрической цепи, соответствующей графу  $G$ , где каждому ребру соответствует резистор с единичным сопротивлением [2].

Известны точные формулы для вычисления сопротивления, использующие матрицу Лапласа  $L = D - A$  графа [3], где  $D$  – диагональная матрица, состоящая из степеней вершин графа,  $A$  – матрица смежности графа. Однако при исследовании асимптотического поведения сопротивлений в больших графах со сложной структурой матрицы Лапласа, таких как экспандеры или графы Кэли на симметрических группах, использовать эти формулы не представляется возможным.

Пусть  $\Gamma$  – конечная группа,  $T$  – ее непустое подмножество, не содержащее единицы и такое что  $T = T^{-1}$ , т. е.  $\tau^{-1} \in T$  для любого  $\tau \in T$ . Графом Кэли  $\text{Cay}(\Gamma, T)$  группы с порождающим множеством  $T$  называется неориентированный граф, у которого множество вершин совпадает с множе-

ством элементов группы  $\Gamma$ , а две вершины  $s, t \in \Gamma$  соединены ребром тогда и только тогда, когда  $s^{-1}t \in \Gamma$ . Отметим, что любой граф Кэли конечной группы является вершинно-регулярным. Графы Кэли широко применяются при проектировании топологий компьютерных сетей, в анализе скорости распространения информации в сети, для построения кодов, корректирующих ошибки, и стойких хэш-функций [4; 5].

Пусть  $G = \text{Cay}(\Gamma, T)$  – граф Кэли конечной группы. Функция роста  $V(G, \rho)$  этого графа Кэли определяется как число вершин графа  $G$ , находящихся на расстоянии (кратчайший путь в графе), не превосходящем  $\rho$ , от единичного элемента группы. Положим  $\varphi(G, k) = \inf\{\rho \mid V(G, \rho) > k\}$ .

Мы будем рассматривать семейства графов Кэли  $G_n = \text{Cay}(\Gamma_n, T_n)$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , над конечными группами  $\Gamma_n$ , удовлетворяющие следующему условию.

**Условие А.**

$A_1$ : для любого  $n \in \mathbb{N}$  граф  $G_n$  либо двудольный и не содержит подграфов  $K_{2,t}$  ( $t > 2$  не зависит от  $n$ ), либо имеет обхват  $g_n > 4$ ;

$A_2$ : существуют положительные постоянные  $C$  и  $m$ , такие что для любых натуральных  $\rho$  и  $n$  выполнено неравенство  $V(G_n, \rho) \geq C(\exp \rho^m)$ , где  $V$  – функция роста графа  $G_n$ ;

$A_3$ : существуют положительные постоянные  $A$  и  $k$ , такие что неравенство

$$\min\{\text{diam}(G_n), 1/\sigma_n\} \leq Ad_n^k$$

верно для любого  $n$ , где  $d_n$  и  $\sigma_n$  – соответственно степень вершины и спектральный пробел, т. е. наименьшее положительное собственное значение матрицы Лапласа графа  $G_n$ .

Изопериметрической постоянной графа  $G = (V, E)$  называется величина

$$h(G) = \min \frac{|\partial S|}{|S|},$$

где  $\partial S$  – граница множества  $S \subset V$ , а минимум берется по всем подмножествам  $S \subset V$  при  $0 < |S| \leq \frac{|V|}{2}$ . Границу можно определить двумя способами: вершинная граница  $\partial_v S$  – это множество вершин из  $V \setminus S$ , для каждой из которых существует смежная ей вершина в  $S$ ; реберная граница  $\partial_e S$  – это множество ребер графа, один из концов которых лежит в  $S$ , а другой в  $V \setminus S$ . В зависимости от определения границы изопериметрическая постоянная может быть вершинной  $h_v(G)$  или реберной  $h_e(G)$ .

Естественно ожидать, что в семействах графов с хорошей связностью (т. е. в таких, где между любыми двумя вершинами существует большое количество непересекающихся путей) сопротивление будет зависеть главным образом от ребер, выходящих из вершин  $u$  и  $v$ , а именно, верно асимптотическое равенство  $R_{u,v} = \Theta(1/d(u) + 1/d(v))$ , где  $d(u)$  и  $d(v)$  – степени вершин  $u$  и  $v$ . Одним из классов графов, для которых это предположение подтверждается, являются экспандеры (семейства графов с ограниченными степенями и ограниченными снизу универсальной константой изопериметрическими постоянными) [1].

Графы Кэли на симметрических группах, вообще говоря, не являются экспандерами, но имеют перед ними ряд преимуществ: наличие симметрии, простых способов генерации и представления в памяти компьютера. Кроме того, эти графы допускают построение простых алгоритмов маршрутизации, что позволяет эффективно использовать их в компьютерных сетях [6].

В настоящей работе обобщаются методы и результаты работы [7], где была получена оценка  $\frac{c}{d_n} < R_{u,v} < \frac{C}{d_n^{1-\varepsilon}}$  сопротивления в семействах графов Кэли на симметрических группах для произвольного положительного  $\varepsilon$ . Доказательство основано на оценках реберных границ множеств. Кроме того, сопротивление оценивались с помощью спектрального анализа и анализа непересекающихся путей. Анализ спектра матрицы Лапласа позволял получить оценку  $\Theta\left(\frac{1}{d_n}\right)$  для графов с достаточно большим спектральным пробелом, исследование же непересекающихся путей давало довольно грубую оценку, поскольку слишком многие ребра не учитывались. В данной работе результат улучшается за счет использования вершинных границ вместо реберных и та-

ких характеристик графа, как функция роста и отсутствие определенных подграфов, позволяющих более точно оценить границу для множеств определенной мощности. Основным результатом данного сообщения является следующая теорема.

**Т е о р е м а.** Пусть семейство  $G_n$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , графов Кэли над конечными группами удовлетворяет условию  $A$ . Тогда для этого семейства выполняется равенство  $R_{u,v} = \Theta\left(\frac{1}{d_n}\right)$  для любой пары вершин  $u$  и  $v$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Для получения нижней оценки сопротивления воспользуемся следующим принципом монотонности.

**П р е д л о ж е н и е 1** [2]. Во взвешенном неориентированном связном графе для любых двух вершин  $u, v \in V$  сопротивление  $R_{u,v}$  между ними не увеличивается при добавлении ребер и уменьшении реберных сопротивлений.

Согласно этому принципу, мы можем считать, что все ребра, кроме выходящих из  $u$  и  $v$ , имеют нулевое сопротивление. Полученная схема эквивалентна графу из 3 вершин, где все вершины, кроме  $u$  и  $v$ , заменены одной вершиной  $w$ . В полученном графе существует несколько ребер, соединяющих  $w$  с  $u$  и  $v$ , и, возможно, ребро  $(u, v)$ . Если последнего ребра нет, то сопротивление не меньше, чем  $2/d_n$ . В противном случае оно не меньше, чем  $2/(d_n + 1)$ .

Перейдем к получению оценки сверху для сопротивления  $R_{u,v}$ . Легко видеть, что выполняются неравенства

$$h_V(G) \leq h_E(G) \leq dh_V(G)$$

в  $d$ -регулярном графе  $G$ . Тогда из [9, Глава 1] следует, что

$$h_V(G) \geq \frac{\sigma}{2d}. \quad (1)$$

Важным инструментом для получения явной оценки сверху на  $R_{u,v}$  является следующее предложение.

**П р е д л о ж е н и е 2** [7; 9]. Пусть  $G$  – конечный граф,  $R_{u,v}$  – резисторное расстояние между вершинами  $u$  и  $v$ . Тогда

$$R_{u,v} \leq 4(L_u + L_v),$$

где

$$L_w = \sum_{k=1}^{\lfloor \log_2 |G| \rfloor} \max_{A \in X_k(w)} \left\{ \frac{1}{|\partial_V A|} + \frac{|A|}{|\partial_V A|^2} \right\}, \quad w \in V,$$

где  $X_k(w)$  – множество всех подмножеств вершин  $A$  графа  $G$ , такое что  $w \in A$ , подграф  $G$ , порожденный множеством  $A$ , – связный,  $|G|2^{-(k+1)} < |A| \leq |G|2^{-k}$ .

Основная идея – оценить слагаемые из предложения 2, разбив множества  $A$  на «большие», «средние» и «малые» в зависимости от их мощности. Будем называть множество «большим», если  $|A| > K_2$ , «средним» – если  $K_1 < |A| \leq K_2$  и «малым» – если  $|A| \leq K_1$ , где постоянные  $K_1 < K_2 < |V_n|/2$  зависят от графа. Для «больших» множеств мы используем часть условия  $A_3$  и изопериметрическое неравенство (1), для «средних» – оценку вершинной границы через функцию роста и условие  $A_2$ . Для «малых» множеств будем оценивать мощность границы, основываясь на максимальном возможном числе ребер в графе, не содержащем подграфов определенного вида [10, Глава 10], используя при этом условие  $A_1$ .

В дальнейших рассуждениях  $M$  обозначает универсальные положительные константы, не зависящие от  $n$ , а  $\varepsilon$  – достаточно маленькую положительную константу. Эти константы могут меняться от выражения к выражению.

Для «больших»  $A$  мы используем неравенство (1) или неравенство  $|\partial_V A| \geq \frac{1}{4\text{diam}(G_n)} |A|$  [11]. Из них следует, что

$$|\partial_V A| \geq \max \left\{ \frac{\sigma_n}{2d_n}, \frac{1}{4\text{diam}(G_n)} \right\} |A|.$$

Теперь мы можем заключить, что верна следующая оценка:

$$\frac{|A|}{|\partial_V A|^2} + \frac{1}{|\partial_V A|} \leq \frac{M}{\max\left\{\frac{\sigma_n}{2d_n}, \frac{1}{4\text{diam}(G_n)}\right\}^2 |A|} \leq \frac{M}{d_n |A|^\varepsilon} \quad (2)$$

при  $|A| > \left(\min\left\{\frac{4d_n^3}{\sigma_n^2}, 16\text{diam}(G_n)^2 d_n\right\}\right)^{1/(1-\varepsilon)} = K_2$ .

Рассмотрим «средние»  $A$ , т. е.  $|A| \leq K_2$ .

Из доказательства теоремы 6.20 в [12, Глава 6] следует, что для любого множества  $A \subset V$  в графе Кэли конечной группы верно неравенство

$$\frac{|\partial_V A|}{|A|} \leq \frac{1}{2\varphi(G, 2|A|)}.$$

Комбинируя его с условием  $A_2$ , имеем

$$|\partial_V A| \geq \frac{|A|}{2\varphi(G_n, 2|A|)} \geq \frac{|A|}{M(\ln 2|A|)^{1/m}}. \quad (3)$$

Либо  $1/\sigma_n$ , либо  $\text{diam}(G_n)$  полиномиально по  $d_n$ , а значит «средние»  $A$  тоже имеют полиномиальную по  $d_n$  мощность. Это значит, что знаменатель в правой части (3) не больше чем  $M(\ln d_n)^{1/m}$ , и мы имеем неравенство

$$|\partial_V A| \geq \frac{|A|}{M(\ln d_n)^{1/m}},$$

из которого получаем

$$\frac{|A|}{|\partial_V A|^2} + \frac{1}{|\partial_V A|} \leq \frac{M(\ln d_n)^{1/m}}{|A|} \leq \frac{M}{d_n |A|^\varepsilon} \quad (4)$$

для  $|A| > d_n^{1/(1-\varepsilon)} (\ln d_n)^{1/(m-m\varepsilon)} = K_1$ .

Наконец, перейдем к «малым»  $A$ , т. е.  $|A| \leq K_1$ .

Пусть  $G_n$  – двудольный и не содержит  $K_{2,t}$ -подграфов. Из теоремы 10.2.4 [10] следует, что двудольный граф с долями  $m_1, m_2$  и без  $K_{2,t}$  имеет не более чем  $\sqrt{(t-1)m_2(m_1-1)} + m_2 \leq M|A|^{3/2}$  ребер. В то же время должно существовать больше  $|A|d_n/2$  ребер, хотя бы один конец которых лежит в  $A$ . Таким образом, больше чем  $|A|d_n/2 - M|A|^{3/2}$  ребер связывают  $A$  с вершинной границей  $\partial_V A$  (другими словами, принадлежат  $\partial_E A$ ). Рассмотрим подграф  $(A_1 \cup \partial_V A, \partial_E A)$  графа  $G_n$ , где  $A_1$  подмножество множества  $A$ , состоящее из вершин графа  $G_n$ , инцидентных ребрам из множества  $\partial_E A$ . Этот подграф тоже двудольный и не содержит  $K_{2,t}$ , поэтому в нем не более чем  $(|\partial_V A|-1)\sqrt{(t-1)|A|+|A|}$  ребер. Тогда  $|A|d_n/2 - M|A|^{3/2} \leq (|\partial_V A|-1)\sqrt{(t-1)|A|+|A|}$ . Учитывая, что  $|A| \leq K_1$ , мы получаем оценку на  $\partial_V A$ :

$$|\partial_V A| \geq Md_n |A|^{1/2}.$$

Это позволяет нам оценить сумму

$$\frac{|A|}{|\partial_V A|^2} + \frac{1}{|\partial_V A|} \leq \frac{M}{d_n^2} + \frac{M}{d_n |A|^{1/2}}, \quad (5)$$

где  $|A| \leq K_1$ .

Теперь рассмотрим случай, когда  $g_n > 4$ . Пока нас интересуют множества  $A$  мощности  $d_n^{1/2+\varepsilon} \leq |A| \leq K_1$ . Поскольку  $g_n > 4$ , граф  $G_n = (V_n, E_n)$  не содержит  $K_{2,2}$ . Теорема 10.2.2 [10] гласит, что в этом случае  $|E_n| \leq \frac{1}{4}(1 + \sqrt{4|V_n|-3})|V_n|$ . Рассматривая подграф, состоящий из  $A$  и  $\partial_V A$ , получаем, что в нем не более чем

$$\frac{1}{4}(1 + \sqrt{4|A + \partial_V A|-3})|A + \partial_V A| \leq M|A + \partial_V A|^{3/2}$$

ребер. Согласно лемме 4.9 из [4], имеем

$$|\partial_E A| \geq (d_n - 2[A]^{2/(g_n-2)})|A| \geq (d_n - Md_n^{(2+4\epsilon)/(g_n-2)})|A| \geq Md_n|A|.$$

Это означает, что  $|\partial_V A| \geq M|A|$ . Таким образом, упомянутый подграф содержит максимум  $M|\partial_V A|^{3/2}$  ребер. С другой стороны, в этом подграфе есть хотя бы  $\frac{|A|d_n}{2}$  ребер. Итак,  $M|\partial_V A|^{3/2} \geq \frac{|A|d_n}{2}$  и  $|\partial_V A| \geq M(|A|d_n)^{2/3} \geq Md_n|A|^\epsilon$ .

Перейдем к случаю  $A < d_n^{1/2+\epsilon}$ . В таких множествах вершина  $v$  из  $A$  смежна хотя бы с  $Md_n$  вершинами из  $\partial_V A$ . Возьмем еще одну вершину  $u$  из  $A$ . Если для  $v$  и  $u$  существует более одной вершины из  $\partial_V A$ , с которой они обе смежны, в графе содержится  $K_{2,2}$ . Но мы рассматриваем графы с  $g_n > 4$ , следовательно, вершины  $v$  и  $u$  имеют не более одной общей смежной в  $\partial_V A$  и в сумме у них не меньше  $2Md_n - 1$  соседей в  $\partial_V A$ . Применяем те же рассуждения для остальных вершин  $A$  и получаем, что вершинная граница этого множества содержит хотя бы  $Md_n + Md_n - 1 + \dots + Md_n - |A| + 1 \geq Md_n|A|$  вершин.

Подводя итог, в обоих случаях имеем

$$\frac{|A|}{|\partial_V A|^2} + \frac{1}{|\partial_V A|} \leq \frac{M}{d_n^{4/3}|A|^{1/3}} + \frac{M}{d_n|A|^\epsilon} \leq \frac{M}{d_n|A|^\epsilon} \quad (6)$$

для  $|A| \leq K_1$ .

Теперь мы можем оценить сумму из предложения 2. Из неравенств (2), (4) и (5) или (6) следует, что  $R_{u,v} \leq \frac{M}{d_n}$ . Учитывая нижнюю оценку, можем утверждать, что  $R_{u,v} = \Theta\left(\frac{1}{d_n}\right)$ . Теорема доказана.

В качестве приложений доказанной теоремы, рассмотрим следующие графы Кэли на симметрических группах  $S_n$ :

1.  $SS_n$  (star Cayley graph): порождающее множество состоит из транспозиций

$$\{(1, 2), (2, 3), \dots, (1, n)\};$$

2.  $PS_n$  (pancake Cayley graph): порождающее множество – это множество

$$\{(1, i), (2, i-1), \dots, \lfloor (i+1)/2 \rfloor \lceil (i+1)/2 \rceil \mid 2 \leq i \leq n\};$$

3.  $BS_n$  (bubble-sort Cayley graph): порождающее множество состоит из транспозиций

$$\{(1, 2), (2, 3), \dots, (n-1, n)\};$$

4.  $TS_n$  (transposition Cayley graph): порождающее множество состоит из всех возможных транспозиций.

Приведем характеристики перечисленных классов графов – степень, обхват, спектральный пробел, которые могут быть найдены в [4; 7; 13–15]: 1)  $d_n = n-1$ ,  $g_n = 6$ ,  $\sigma_n = 1$ ,  $\text{diam}(SS_n) = \lfloor 3(n-1)/2 \rfloor$  для  $SS_n$ ; 2)  $d_n = n-1$ ,  $g_n = 6$ ,  $\sigma_n = 1$ ,  $\text{diam}(PS_n) \leq 5(n+1)/3$  для  $PS_n$ ; 3)  $d_n = n-1$ ,  $g_n = 4$ ,  $\sigma_n = 2 - 2\cos\left(\frac{\pi}{n}\right)$  для  $BS_n$ ; 4)  $d_n = \frac{(n-1)n}{2}$ ,  $g_n = 4$ ,  $\sigma_n = n$  для  $TS_n$ .

**П р и м е р 1.** Пусть  $G_n = PS_n$ ,  $n > 3$ . Так как  $\sigma_n = 1$ , то выполняется условие  $A_3$ . Рассмотрим функцию роста на  $PS_n$ . Этот граф обладает рекурсивной структурой [14], а его диаметр не превышает  $5(n+1)/3$ . Таким образом, шар радиуса  $\rho$  содержит  $PS_k$  для  $k = \lfloor \frac{3\rho}{5} - 1 \rfloor$  и следовательно,  $V(G_n, \rho) \geq Ce^{\sqrt{\rho}}$ , т. е. верно условие  $A_2$ . Поскольку  $g_n = 6$ , условие  $A_1$  также выполняется. По теореме настоящей работы  $R_{u,v} = \Theta\left(\frac{1}{d_n}\right)$  для семейства  $PS_n$ .

**П р и м е р 2.** Пусть  $G_n = BS_n$ ,  $n > 3$ . Эти графы двудольные и не содержат  $K_{2,3}$  [14]. Диаметр графа равен  $\frac{n(n-1)}{2}$ , поэтому шар радиуса  $\rho$  содержит  $BS_k$  при  $k = \lfloor \sqrt{\rho} \rfloor$ , т. е.  $V(G_n, \rho) \geq \lfloor \sqrt{\rho} \rfloor! \geq Ce^{\sqrt{\rho}}$ . Таким образом, семейство  $BS_n$  удовлетворяет условию  $A$ . Тогда по теореме в данном семействе  $R_{u,v} = \Theta\left(\frac{1}{d_n}\right)$ .

**П р и м е р 3.** Рассмотрим семейство  $G_n = SS_n$  при  $n > 3$ . Это семейство удовлетворяет условию *A*. Действительно,  $SS_n$  – двудольный и не содержит  $K_{2,4}$ , а его диаметр равен  $\lfloor 3(n-1)/2 \rfloor$ . Этот граф обладает рекурсивной структурой, поэтому шар радиуса  $\rho$  содержит подграф  $SS_k$  на  $\lfloor 2\rho/3 \rfloor!$  вершинах и  $V(G_n, \rho) \geq Ce^{\sqrt{\rho}}$  и согласно теореме,  $R_{u,v} = \Theta\left(\frac{1}{d_n}\right)$  для семейства  $SS_n$ .

**П р и м е р 4.** Рассмотрим семейство  $G_n = TS_n$  при  $n > 3$ . Оно удовлетворяет условию *A*:  $TS_n$  – двудольный, свободный от  $K_{2,4}$  граф [14] с диаметром  $n-1$ . Этот граф также обладает рекурсивной структурой, и шар радиуса  $\rho$  содержит подграф  $TS_{\rho+1}$ . Тогда  $V(G_n, \rho) \geq Ce^\rho$  и, согласно теореме,  $R_{u,v} = \Theta\left(\frac{1}{d_n}\right)$  для семейства  $TS_n$ .

**З а м е ч а н и е.** Из принципа монотонности следует, что верен аналог теоремы для взвешенных графов, реберные сопротивления в которых ограничены снизу и сверху независимыми от  $n$  положительными постоянными  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно.

### Список использованных источников

1. The electrical resistance of a graph captures its commute and cover times / A. K. Chandra [et al.] // *Comput. Complex.* – 1996. – Vol. 6, N 4. – P. 312–340. DOI: 10.1007/bf01270385
2. Effective graph resistance / W. Ellens [et al.] // *Linear Algebra and its Applications.* – 2011. – Vol. 435, N 10. – P. 2491–2506. DOI: 10.1016/j.laa.2011.02.024
3. Bapat, R. B. A simple method for computing resistance distance / R. B. Bapat, I. Gutmana, W. Xiao // *Z. Naturforsch.* – 2003. – Vol. 58, N 9–10. – P. 494–498. DOI: 10.1515/zna-2003-9-1003
4. Sauerwald, T. *Randomized Protocols for Information Dissemination.* / T. Sauerwald. – University of Paderborn, 2008.
5. Heydemann, M.-C. Cayley graphs and interconnection networks / M.-C. Heydemann // *Graph Symmetry.* – 1997. – P. 167–224. DOI: 10.1007/978-94-015-8937-6\_5
6. Suzuki, Y. Node-disjoint paths algorithm in a transposition graph / Y. Suzuki, K. Kaneko, M. Nakamori // *IEICE Trans. Inf. Syst.* – 2006. – Vol. E89-D, N 10. – P. 2600–2605. DOI: 10.1093/ietisy/e89-d.10.2600
7. Vaskouski, M. Resistance distances in Cayley graphs on symmetric groups / M. Vaskouski, A. Zadorozhnyuk // *Discrete Applied Mathematics.* – 2017. – Vol. 227. – P. 121–135. DOI: 10.1016/j.dam.2017.04.044
8. Krebs, M. *Expander Families and Cayley Graphs* / M. Krebs, A. Sheneen. – Oxford University Press, 2011. – 283 p.
9. Benjamini, I. A resistance bound via an isoperimetric inequality / I. Benjamini, G. Kozma // *Combinatorica.* – 2005. – Vol. 25, N 6. – P. 645–650. DOI: 10.1007/s00493-005-0040-4
10. Gould, R. *Graph Theory* / R. Gould. – Dover, 2012.
11. Babai, L. Local expansion of vertex-transitive graphs and random generation in finite groups / L. Babai // *Proceedings of the twenty-third annual ACM symposium on Theory of computing.* – 1991. – P. 164–174. DOI: 10.1145/103418.103440
12. Lyons, R. *Probability on Trees and Networks* / R. Lyons, Y. Peres. – Cambridge University Press, 2016. – 720 p.
13. Chung, F. The spectral gap of graphs arising from substring reversals / F. Chung, J. Tobin // *The Electronic Journal of Combinatorics.* – 2017. – Vol. 23, N 3. – P. 1–18.
14. Konstantinova, E. Vertex reconstruction in Cayley graphs / E. Konstantinova // *Discrete Mathematics.* – 2009. – Vol. 309, N 3. – P. 548–559. DOI: 10.1016/j.disc.2008.07.039
15. Gates, W. H. Bounds for sorting by prefix reversal / W. H. Gates, C. H. Papadimitriou // *Discrete Mathematics.* – 1979. – Vol. 27, N 1. – P. 47–57. DOI: 10.1016/0012-365x(79)90068-2

### References

1. Chandra A. K., Raghavan P., Ruzzo W. L., Smolensky R., Tiwari P. The electrical resistance of a graph captures its commute and cover times. *Computational Complexity*, 1996, vol. 6, no. 4, pp. 312–340. DOI: 10.1007/bf01270385
2. Ellens W., Spieksma F. M., van Mieghem P., Jamakovic A., Kooij R. E. Effective graph resistance. *Linear Algebra and its Applications*, 2011, vol. 435, no. 10, pp. 2491–2506. DOI: 10.1016/j.laa.2011.02.024
3. Bapat R. B., Gutmana I., Xiao W. A simple method for computing resistance distance. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 2003, vol. 58, no. 9–10, pp. 494–498. DOI: 10.1515/zna-2003-9-1003
4. Sauerwald T. *Randomized Protocols for Information Dissemination.* University of Paderborn, 2008.
5. Heydemann M.-C. Cayley graphs and interconnection networks. *Graph Symmetry*, 1997, pp. 167–224. DOI: 10.1007/978-94-015-8937-6\_5
6. Suzuki Y., Kaneko K., Nakamori M. Node-disjoint paths algorithm in a transposition graph. *IEICE Transactions on Information and Systems*, 2006, vol. E89-D, no. 10, pp. 2600–2605. DOI: 10.1093/ietisy/e89-d.10.2600
7. Vaskouski M., Zadorozhnyuk A. Resistance distances in Cayley graphs on symmetric groups. *Discrete Applied Mathematics*, 2017, vol. 227, pp. 121–135. DOI: 10.1016/j.dam.2017.04.044
8. Krebs M., Sheneen A. *Expander Families and Cayley Graphs.* Oxford University Press, 2011. 283 p.

9. Benjamini I., Kozma G. A resistance bound via an isoperimetric inequality. *Combinatorica*, 2005, vol. 25, no. 6, pp. 645–650. DOI: 10.1007/s00493-005-0040-4
10. Gould R. *Graph Theory*. Dover, 2012.
11. Babai L. Local expansion of vertex-transitive graphs and random generation in finite groups. *Proceedings of the twenty-third annual ACM symposium on Theory of computing*, 1991, pp. 164–174. DOI: 10.1145/103418.103440
12. Lyons R., Peres Y. *Probability on Trees and Networks*. Cambridge University Press, 2016. 720 p.
13. Chung F., Tobin J. The spectral gap of graphs arising from substring reversals. *The Electronic Journal of Combinatorics*, 2017, vol. 23, no. 3, pp. 1–18.
14. Konstantinova E. Vertex reconstruction in Cayley graphs. *Discrete Mathematics*, 2009, vol. 309, no. 3, pp. 548–559. DOI: 10.1016/j.disc.2008.07.039
15. Gates W. H., Papadimitriou C. H. Bounds for sorting by prefix reversal. *Discrete Mathematics*, 1979, vol. 27, no. 1, pp. 47–57. DOI: 10.1016/0012-365x(79)90068-2

### Информация об авторах

*Васьковский Максим Михайлович* – доцент. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vaskovskii@bsu.by.

*Задорожнюк Анна Олеговна* – студент. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a\_zadorozhnyuk@mail.ru.

### Information about the authors

*Vaskouski Maksim Mihailavich* – Associate professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vaskovskii@bsu.by.

*Zadorozhnyuk Anna Olegovna* – Student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a\_zadorozhnyuk@mail.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**ИНФОРМАТИКА**  
**INFORMATICS**

УДК 519.8  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-147-150

Поступило в редакцию 09.10.2017  
Received 09.10.2017

**Член-корреспондент М. Я. Ковалев**

*Объединенный институт проблем информатики Национальной академии наук Беларуси, Минск,  
Республика Беларусь*

**АБСОЛЮТНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ В ЗАДАЧАХ ОПТИМАЛЬНОГО ВЫБОРА  
С ФИКСИРОВАННЫМ ПРОШЛЫМ**

**Аннотация.** Описывается новый подход к решению задач оптимального выбора в условиях динамической неопределенности, называемый абсолютной устойчивостью с фиксированным прошлым. Предлагается эффективный алгоритм решения основной задачи и некоторых ее вариантов. Подход может быть использован для решения других задач комбинаторной оптимизации в условиях динамической неопределенности.

**Ключевые слова:** исследование операций, математическое программирование, устойчивость, полиномиальный алгоритм

**Для цитирования:** Ковалев, М. Я. Абсолютная устойчивость в задачах оптимального выбора с фиксированным прошлым / М. Я. Ковалев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 147–150. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-147-150

**Corresponding Member Mikhail Y. Kovalyov**

*United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**ABSOLUTE ROBUSTNESS FOR OPTIMAL SELECTION PROBLEMS WITH FIXED PAST**

**Abstract.** A novel approach to solving optimal selection problems under dynamic uncertainty is described. The approach is called absolute robustness with fixed past. An efficient algorithm is presented for the main problem and several its variants. The approach can be employed for solving other combinatorial optimization problems under dynamic uncertainty.

**Keywords:** operations research, mathematical programming, robustness, polynomial algorithm

**For citation:** Kovalyov M. Ya. Absolute robustness for optimal selection problems with fixed past. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 147–150 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-147-150

**Введение.** При решении практических динамических задач оптимизации часто происходят ситуации, когда числовые входные данные, использованные при построении начального оптимального либо приближенного решения, изменяются в процессе реализации этого решения во времени, в силу чего качество решения может значительно ухудшаться. Такие ситуации называются ситуациями динамической неопределенности. Для борьбы с ними традиционно используются две основные теории: в случае отсутствия вероятностей значений изменяющихся входных данных используется теория абсолютной устойчивости (или минимакса), направленная на минимизацию последствий наихудшего случая, а при наличии вероятностей или их оценок – теория стохастического программирования, представляющая динамический процесс решения

задачи в виде дерева, учитывающего возможные сценарии реализации входных данных во времени и описывающего его в виде задачи математического программирования. Обе теории имеют недостатки: абсолютно устойчивые решения во многих случаях являются слишком грубыми, а использование стохастического программирования либо не всегда возможно из-за отсутствия вероятностей и их оценок, а также в силу значительной размерности получаемой задачи. В работах Цицероне и соавт. [1], Эрера и соавт. [2] и Лиебхен и соавт. [3] предложен подход к решению задач в условиях динамической неопределенности, который позволяет избежать указанных недостатков. Этот подход получил название восстанавливаемой устойчивости (**recoverable robustness**). Он предполагает выполнение следующих основных условий: 1) изменения входных данных характеризуются набором сценариев, 2) в случае изменения входных данных допускается изменение исходного решения, описываемое заданными ограничениями либо классом алгоритмов, 3) предлагаемое к реализации решение является наилучшим во всех сценариях и при любых его изменениях в соответствии с пунктами 1) и 2), т. е. оно является абсолютно устойчивым. Пункты 1) и 2) предполагают значительную свободу для их реализации, которая должна учитывать практические особенности задачи.

В данном сообщении предлагается реализация нового подхода для решения задачи оптимального выбора в условиях динамической неопределенности, которую мы называем абсолютной устойчивостью с фиксированным прошлым. Подход позволяет построить решение, учитывающее отсутствие изменений входных данных в прошлом, что улучшает качество решения. При этом подход не требует наличия вероятностей значений входных данных. Его можно использовать при решении реальных задач наряду с подходом восстанавливаемой устойчивости.

#### **Постановка задачи оптимального выбора в условиях динамической неопределенности.**

Рассматриваемая задача может быть описана следующим образом. Задано множество проектов  $M = \{1, \dots, m\}$ , из которого нужно выбрать подмножество заданной мощности  $r$ , где  $1 \leq r \leq m - 1$ . Проектами могут быть, например, инвестиционные или деловые проекты, выбираемые для последующего финансирования. Подмножество мощности  $r$  называется допустимым решением. Процесс реализации допустимого решения состоит в последовательном выборе и реализации проектов во времени. Выбор проектов происходит в соответствии с некоторой их фиксированной последовательностью. Не ограничивая общности, предположим, что он происходит в порядке возрастания номеров проектов, когда проект с меньшим номером реализуется раньше. До начала реализации решения каждый из проектов характеризуется заданной стоимостью  $v_i$ , которая в процессе реализации решения может измениться в соответствии с некоторым сценарием. Измененная стоимость проекта  $i$  обозначается через  $w_i$ . Рассмотрим сценарии, при которых стоимость  $w_i$  может принимать любое значение из заданного интервала  $[a_i, b_i]$ ,  $i = 1, \dots, m$ . Вектор  $w = (w_1, \dots, w_m)$ ,  $w_i \in [a_i, b_i]$ ,  $i = 1, \dots, m$ , назовем интервальным сценарием и обозначим через  $W$  множество всевозможных интервальных сценариев. Предположим, что изменение стоимостей может произойти после того, как выбраны и реализованы ровно  $k$ ,  $1 \leq k \leq r$ , проектов, чьи стоимости остаются без изменений, т. е. они равняются соответствующим значениям  $v_i$ . Стоимости других проектов могут измениться в соответствии с любым интервальным сценарием, т. е. они задаются неопределенными значениями  $w_i$ . Таким образом, предполагается, что изменение стоимостей не касается  $k$  проектов, выбранных первыми. Назовем такие проекты проектами прошлого (при заданном допустимом решении). Критерием является минимизация суммарной стоимости выбранных проектов после реализации соответствующего решения. Предполагается, что  $v_i$ ,  $a_i$  и  $b_i$  являются неотрицательными числами, и  $a_i \leq b_i$ ,  $i = 1, \dots, m$ .

Говоря формально, задано множество  $X(r)$  булевых векторов  $x = (x_1, \dots, x_m)$  таких, что  $|\{i \mid x_i = 1\}| = r$ , где  $x_i = 1$  означает, что проект  $i$  выбран, и  $x_i = 0$  означает, что он не выбран. Рассмотрим вектор  $x \in X(r)$ . Обозначим через  $P(k, x)$  множество проектов прошлого, включающее  $k$  выбранных проектов с наименьшими номерами в  $x$ . В качестве решения задачи выбора в условиях неопределенности предлагается рассмотреть вектор из  $X(r)$ , который минимизирует суммарную стоимость при наихудшем сценарии  $w \in W$ . Соответствующая задача может быть представлена в виде следующей задачи математического программирования:

$$\min_{x \in X(r)} \max_{w \in W} \left\{ \sum_{i \in P(k, x)} v_i x_i + \sum_{i \in M \setminus P(k, x)} w_i x_i \right\}.$$

Поскольку максимум в приведенной выше формуле достигается при  $w = (b_p, \dots, b_m)$ , указанная задача сводится к следующей задаче, обозначаемой как задача выбора с фиксированным прошлым (ВФП):

$$\min_{x \in X(r)} \{ \sum_{i \in P(k, x)} v_i x_i + \sum_{i \in M \setminus P(k, x)} b_i x_i \}.$$

Задача ВФП состоит в выборе допустимого решения, для которого сумма стоимостей  $v_i$  первых  $k$  выбранных проектов (проектов прошлого) плюс сумма стоимостей  $b_i$  остальных  $r - k$  выбранных проектов минимальна. Касперский и Зелинский [4] рассматривали похожую задачу, но с одним существенным отличием: количество проектов прошлого могло быть произвольным, то есть прошлое не фиксировалось. Бертсимас и Сим [5] также рассматривали похожую задачу, в которой количество проектов прошлого ограничивалось снизу и  $w_i \in [a_i, a_i + d_i]$ ,  $d_i \geq 0$ ,  $i = 1, \dots, m$ . Указанные отличия делают невозможным применение результатов статей [5] и [4] для решения задачи ВФП. Далее приводится полиномиальный алгоритм решения задачи ВФП.

**Алгоритм.** Рассмотрим подзадачу задачи ВФП, в которой наибольший номер проекта прошлого фиксирован и равен  $j$ ,  $j \in \{k, k + 1, \dots, m\}$ ,  $r - k \leq m - j$ . Обозначим эту подзадачу через ВФП( $j$ ). Эта подзадача решается следующим образом. Определяем решение  $x^{(j)}$ , в котором среди проектов  $1, \dots, j$  выбраны  $k$  проектов с наименьшими значениями  $v_i$  и среди проектов  $j + 1, \dots, m$  выбраны  $r - k$  проектов с наименьшими значениями  $w_i$ . Для выбранных проектов соответствующая компонента вектора  $x^{(j)}$  равна 1, а для невыбранных она равна 0. Вектор  $x^{(j)}$  с наименьшим значением суммарной стоимости выбранных таким образом  $r$  проектов является решением задачи ВФП.

Поскольку  $k$ -ая порядковая статистика набора из  $j$  чисел может быть найдена за время  $O(j)$ , см., напр., Блум и соавт. [6], указанные выше  $k$  проектов с наименьшими значениями  $v_i$  могут быть найдены за такое же время, используя значение этой статистики. Аналогичным образом,  $r - k$  проектов с наименьшими значениями  $w_i$  среди проектов  $j + 1, \dots, m$  могут быть найдены за время  $O(m - j)$ . Следовательно, решение  $x^{(j)}$  и его суммарная стоимость могут быть найдены за время  $O(m)$ . Поскольку количество решаемых задач ВФП( $j$ ) равно  $m - k + 1$ , исходная задача ВФП может быть решена за время  $O(m(m - k))$ .

**Заключение.** Предложен новый подход к решению задач оптимального выбора в условиях динамической неопределенности – подход абсолютной устойчивости с фиксированным прошлым. Предложен полиномиальный по времени работы алгоритм решения этой задачи, основанный на предложенном подходе. В качестве фиксированного прошлого рассматривается заданное количество проектов прошлого, выбранных к моменту возникновения изменений.

Предложенный алгоритм нетрудно модифицировать для решения задачи, в которой фиксировано не прошлое, а будущее, в которой стоимости последних  $k$  выбранных проектов фиксированы, а также для решения задачи, в которой стоимости не определены для первых и последних выбранных проектов, а для всех средних они фиксированы. В первом случае достаточно переименовать проекты, тем самым поменяв прошлое и будущее местами. Во втором случае следует использовать два номера  $-j_1$  и  $j_2$  – вместо  $j$  для определения наименьшего и наибольшего номеров проектов прошлого.

В дальнейшем представляют интерес следующие направления исследований:

улучшение временной сложности решения задачи ВФП;

исследование задач оптимального выбора с другими определениями фиксированного прошлого, например, с прошлым, определяемым суммой связанных с проектами временных параметров;

рассмотрение сценариев неопределенности, отличных от интервальных, например, дискретных сценариев;

применение предложенного подхода к решению других задач комбинаторной оптимизации в условиях динамической определенности, таких как задача о кратчайшем пути и задача об основном дереве минимального веса.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Информатика, космос и безопасность», задание 1.3.03 (ИК 303) «Модели, методы, алгоритмы и экспериментальные образцы наукоёмких компонентов информационных систем поддержки процессов управления, планирования, проектирования и инженерного анализа для сложных технических и экономических объектов».

**Acknowledgements.** The work has been performed within the framework of the State Research Program of the Public of Belarus «Informatics, Space and Safety», Task 1.3.03 (IS 303) «Models, Methods, Algorithms and Experimental Samples of Knowledge-Based Components of Information Systems, Planning and Engineering Analysis for Complex Technical and Economic Objects».

### Список использованных источников

1. Robust algorithms and price of robustness in shunting problems / S. Cicerone [et al.] // Proceedings of the 7th workshop on algorithmic approaches for transportation modeling, optimization, and systems (ATMOS07). – Berlin, 2007. – P. 175–190.
2. Erera, A. L. Robust optimization for empty repositioning problems / A. L. Erera, J. C. Morales, M. Savelsbergh // Operations Research. – 2009. – Vol. 57, N 2. – P. 468–483. DOI: 10.1287/opre.1080.0650
3. The concept of recoverable robustness, linear programming recovery, and railway applications / C. Liebchen [et al.] // Robust and Online Large-Scale Optimization: Models and Techniques for Transportation Systems. – Berlin: Springer, 2009. – P. 1–27. DOI: 10.1007/978-3-642-05465-5\_1
4. Kasperski, A. Robust recoverable and two-stage selection problems / A. Kasperski, P. Zielinski // Discrete Applied Mathematics. – 2017. – Vol. 233. – P. 52–64. DOI: 10.1016/j.dam.2017.08.014
5. Bertsimas, D. Robust discrete optimization and network flows / D. Bertsimas, M. Sim // Mathematical Programming Series B. – 2003. – Vol. 98, N 1–3. – P. 49–71. DOI: 10.1007/s10107-003-0396-4
6. Time bounds for selection / M. Blum [et al.] // Journal of Computer and Systems Sciences. – 1973. – Vol. 7, N 4. – P. 448–461. DOI: 10.1016/s0022-0000(73)80033-9

### References

1. Cicerone S., D'Angelo G., Stefano G. D., Frigioni D., Navarra A. Robust algorithms and price of robustness in shunting problems. *Proceedings of the 7th workshop on algorithmic approaches for transportation modeling, optimization, and systems (ATMOS07)*. Berlin, 2007, pp. 175–190.
2. Erera A. L., Morales J. C., Savelsbergh M. Robust optimization for empty repositioning problems. *Operations Research*, 2009, vol. 57, no. 2, pp. 468–483. DOI: 10.1287/opre.1080.0650
3. Liebchen C., Lubbecke M. E., Mohring R. H., Stiller S. The concept of recoverable robustness, linear programming recovery, and railway applications. *Robust and Online Large-Scale Optimization: Models and Techniques for Transportation Systems*. Berlin, Springer, 2009, pp. 1–27. DOI: 10.1007/978-3-642-05465-5\_1
4. Kasperski A., Zielinski P. Robust recoverable and two-stage selection problems. *Discrete Applied Mathematics*, 2017, vol. 233, pp. 52–64. DOI: 10.1016/j.dam.2017.08.014
5. Bertsimas D., Sim M. Robust discrete optimization and network flows. *Mathematical Programming Series B*, 2003, vol. 98, no. 1–3, pp. 49–71. DOI: 10.1007/s10107-003-0396-4
6. Blum M., Floyd R. W., Pratt V., Rivest R. L., Tarjan R. E. Time bounds for selection. *Journal of Computer and Systems Sciences*, 1973, vol. 7, no. 4, pp. 448–461. DOI: 10.1016/s0022-0000(73)80033-9

### Информация об авторе

Ковалев Михаил Яковлевич – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе. Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 6, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kovalyov\_my@newman.bas-net.by.

### Information about the author

Kovalyov Mikhail Yakovlevich – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Deputy General Director for Research. United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus (6, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kovalyov\_my@newman.bas-net.by.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**ФИЗИКА**  
**PHYSICS**

УДК 536.424  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-151-158

Поступило в редакцию 11.12.2017  
Received 11.12.2017

**Член-корреспондент И. О. Троянчук<sup>1</sup>, М. В. Бушинский<sup>1</sup>, Н. В. Терешко<sup>1</sup>, А. Н. Чобот<sup>1</sup>,  
О. С. Мантыцкая<sup>1</sup>, Г. М. Чобот<sup>2</sup>, С. Н. Пастушонок<sup>3</sup>, В. М. Добрянский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Военная академия Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь

**МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Sb-ЗАМЕЩЕННЫХ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАНГАНИТАХ НА ОСНОВЕ ИОНОВ Mn<sup>3+</sup>**

**Аннотация.** Проведены нейтронографические, магнитные и магнитотранспортные исследования перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}^{3+}\text{Sb}_{x/2}^{5+})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ), содержащих только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ . Показано, что при  $x \sim 0,2$  система переходит из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. При этом структура меняется от  $O'$ -орторомбической к  $O$ -орторомбической, что обусловлено орбитальным разупорядочением. При  $x \geq 0,6$  появляется фаза кластерного спинового стекла вследствие конкуренции антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий, а также сильного диамагнитного разбавления. При уменьшении ионного радиуса редкоземельного иона в серии  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ферромагнитное состояние постепенно переходит в спиновое стекло ( $\text{R} = \text{Sm}$ ). Все ферромагнитные составы являются диэлектриками в магнитоупорядоченной фазе с большой величиной магниторезистивного эффекта. Предполагается, что ферромагнетизм обусловлен большой ковалентностью и орбитальным разупорядочением.

**Ключевые слова:** магнитные материалы, фазовые превращения, намагниченность, обменное взаимодействие

**Для цитирования:** Магнитные фазовые превращения в Sb-замещенных редкоземельных манганитах на основе ионов  $\text{Mn}^{3+}$  / И. О. Троянчук [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 151–158. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-151-158

**Corresponding Member Igor O. Troyanchuk<sup>1</sup>, Maxim V. Bushinsky<sup>1</sup>, Nina V. Tereshko<sup>1</sup>, Aleksandra N. Chobot<sup>1</sup>,  
Olga S. Mantytskaya<sup>1</sup>, Gennadii M. Chobot<sup>2</sup>, Sofija N. Pastushonok<sup>3</sup>, Valerij M. Dobraynsky<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>3</sup>Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**MAGNETIC PHASE TRANSFORMATIONS IN Sb-SUBSTITUTED RARE-EARTH  
MANGANITES BASED ON Mn<sup>3+</sup> IONS**

**Abstract.** Neutron diffraction, magnetic and magnetotransport studies of perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ) containing only  $\text{Mn}^{3+}$  ions were carried out. It is shown that at  $x \sim 0,2$ , the system goes from the antiferromagnetic state to the ferromagnetic one. In this case, the structure is transformed from the  $O'$ -orthorhombic structure to the  $O$ -orthorhombic one, which is due to orbital disordering. At  $x \geq 0,6$ , the cluster spin glass phase arises due to the competition between antiferromagnetic and ferromagnetic interactions, as well as due to strong diamagnetic dilution. As the ionic radius of the rare-earth ion is decreased in the series  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ , the ferromagnetic state is gradually transformed into spin glass ( $\text{R} = \text{Sm}$ ). All ferromagnetic compounds are insulators with a large magnitude of the magnetoresistive effect. The high covalence and orbital disordering are assumed to be responsible for ferromagnetism in the compounds under study.

**Keywords:** magnetic materials, phase transitions, magnetization, exchange interactions

**For citation:** Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Tereshko N. V., Chobot A. N., Mantytskaya O. S., Chobot G. M., Pastushonok S. N., Dobraynsky V. M. Magnetic phase transformations in Sb-substituted rare-earth manganites based on  $\text{Mn}^{3+}$  ions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 151–158 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-151-158

**Введение.** Бурное развитие микроэлектроники и спинтроники в последнее время требует поиска новых материалов с уникальными магнитными и электрическими свойствами. На роль таких материалов претендуют сложные оксиды марганца со структурой перовскита. Они вызывают повышенный интерес не только как перспективные материалы для создания новых устройств микроэлектроники и водородной энергетики, но и как модельные объекты для изучения физики сильно коррелированных систем. В частности, представляет большой интерес разнообразие фазовых превращений в этих материалах, а также взаимодействие спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы [1].

Авторами пионерской работы [2] было обнаружено, что при замещении трехвалентных редкоземельных ионов (R) на двухвалентные щелочноземельные ионы (A) манганиты  $R_{1-x}A_xMnO_3$  становятся ферромагнитными и металлическими. Для объяснения корреляции между типом магнитного упорядочения и проводимостью Зинером была предложена модель «двойного обмена» [3]. В этой модели ферромагнетизм обусловлен перескоками носителей заряда между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . При этом, как правило, считается, что сверхобменные взаимодействия являются преимущественно антиферромагнитными и существенного вклада в ферромагнитную часть обмена не вносят [3]. Однако в ряде работ [4–7] было обнаружено, что ферромагнитное состояние в манганитах может возникать без эффекта смешанной валентности ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Например, стехиометрический  $LaMnO_3$  выше перехода орбитальный порядок–беспорядок (около 750 К) проявляет ферромагнитные взаимодействия между ионами  $Mn^{3+}$  с аппроксимированной константой Вейса 160 К [8]. Таким образом, орбитальное разупорядочение ведет от антиферромагнитных к ферромагнитным обменным взаимодействиям. Кроме того, ферромагнитный порядок можно получить диамагнитным замещением ионов марганца в  $LaMnO_3$  на ионы  $Ga^{3+}$  и  $Sc^{3+}$ , при этом трехвалентное состояние ионов марганца сохраняется [4–7]. Согласно [5], ферромагнитное состояние обусловлено динамическими ян-теллеровскими корреляциями в заселенности орбиталей соседних ионов марганца. В [6] это было объяснено более сильным смешиванием орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  в  $Mn^{3+}$  по мере замещения на галлий. При этом орбитальное упорядочение сохраняется, происходит только уменьшение структурного искажения и температуры орбитального упорядочения. Однако ферромагнитное обменное взаимодействие в орбитально разупорядоченных составах, легированных  $Ga^{3+}$ , сильнее, чем в орбитально упорядоченных [4]. Диэлектрическое ферромагнитное состояние было обнаружено в орбитально разупорядоченном манганите  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,85}Nb_{0,15}^{5+}(Sb_{0,15}^{5+})O_3$ , в котором ионы разновалентного марганца также отсутствуют [9; 10].

Известно, что характер магнитных обменных взаимодействий в системах со структурой перовскита, содержащих ионы марганца, зависит от величины угла связи Mn–O–Mn, который определяет величину гибридизации  $e_g$ -орбиталей марганца и  $2p$ -орбиталей кислорода и таким образом влияет на характер химической связи Mn–O. Уменьшение угла связи Mn–O–Mn ведет к усилению антиферромагнитной компоненты обменных взаимодействий [11]. Таким образом, магнитные свойства манганитов, содержащих только ионы трехвалентного марганца, могут быть объяснены в модели сверхобменных взаимодействий, в которой тип и величина обменных взаимодействий определяются характером химических связей Mn–O.

С целью изучения механизма образования ферромагнитного упорядочения в манганитах, содержащих только ионы трехвалентного марганца, нами проведены нейтронографические, магнитные и магнитотранспортные исследования манганитов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  ( $x \leq 0,7$ ), построена магнитная фазовая диаграмма.

**Экспериментальная часть.** Поликристаллические образцы твердых растворов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  ( $0,2 < x \leq 0,7$ ) и  $R_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,85}Sb_{0,15}O_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ ) были приготовлены по обычной керамической технологии на воздухе. Исходные оксиды и карбонаты  $La_2O_3$ ,  $R_2O_3$ ,  $Pr_2O_5$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$  и  $SrCO_3$  высокой степени чистоты были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы «RETSCH» PM-100 в течение 30 мин со скоростью 250 об/мин. Перед взвешиванием оксиды редкоземельных элементов были предварительно отожжены при температуре 1100 °С для удаления влаги. Синтез образцов проводился в два этапа. Предварительный обжиг был проведен при температуре 1100 °С в течение

10 ч. Окончательный синтез – при температуре 1490–1510 °С в течение 6–7 ч. Затем образцы охлаждались со скоростью 400 °С/ч до температуры 300 °С. Фазовый состав определялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Нейтронографические исследования проведены на дифрактометрах высокого разрешения HRPT (Paul Scherrer Institute, Switzerland) и E9 (Helmholtz-Zentrum for Materials and Energy, Berlin). Уточнение кристаллической и магнитной структур выполнено по методу Ритвельда с использованием программного пакета FullProf. Магнитные и магнитотранспортные измерения были проведены на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd) в полях до 140 кЭ и диапазоне температур 5–315 К. Измерения электропроводности выполнены четырехконтактным методом с индиевыми контактами, нанесенными с помощью ультразвука.

**Результаты и их обсуждение.** Рентгенофазовый анализ показал, что все составы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  ( $0,2 < x \leq 0,7$ ) при комнатной температуре являются однофазными и характеризуются ромбоэдрически искаженной перовскитной ячейкой (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ).

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности составов, полученные при нагреве после охлаждения в поле – FC и после охлаждения без поля – ZFC. Кривые намагниченности указывают на формирование дальнего ферромагнитного порядка для  $x = 0,2$  и  $0,3$  при температурах ~140 К соответственно. С увеличением концентрации ионов Sr и Sb температура перехода в магнитоупорядоченное состояние существенно уменьшается, что обусловлено диамагнитным разбавлением магнитной подрешетки. Температурный интервал перехода в магнитоупорядоченное состояние увеличивается с увеличением уровня замещения, и для  $x \geq 0,4$  составляет более 50 К, что свидетельствует о формировании в этих составах неоднородного магнитного состояния. Поведение ZFC- и FC-намагниченностей составов  $x = 0,6$  и  $0,7$  характерно для магнитного состояния типа спинового стекла, возникающего при низких температурах, где наблюдается резкий рост ZFC-намагниченности до температур 30 и 27 К соответственно.

Представленные на рис. 2 полевые зависимости намагниченности, полученные при температуре 10 К, показали малую величину коэрцитивной силы ( $H_c \approx 100\text{--}200$  Э), что говорит о слабой магнитной анизотропии составов. Максимальной намагниченностью насыщения при  $T = 10$  К обладает состав  $x = 0,2$ , что хорошо согласуется с величиной магнитного момента, вычисленной на основании нейтронографических данных (таблица). Увеличение концентрации ионов сурьмы до 15 % приводит к незначительному уменьшению намагниченности. Поведение кривой намагниченности для состава  $x = 0,4$  свидетельствует о его неоднородном магнитном состоянии, которое изменяется в сильных магнитных полях: намагниченность резко увеличивается с ростом магнитного поля до 2 кЭ и при дальнейшем увеличении магнитного поля до 70 кЭ продолжает

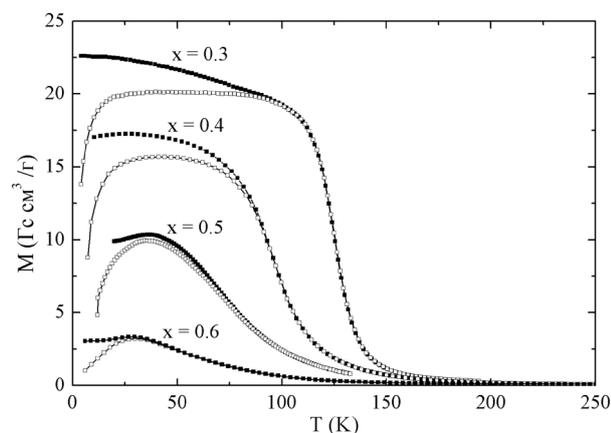


Рис. 1. ZFC- (открытые символы) и FC- (закрытые символы) температурные зависимости намагниченности составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ , измеренные в поле  $H = 200$  Э  
 Fig. 1. ZFC- (open symbols) and FC- (solid symbols) magnetizations of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ , measured in a magnetic field of 200 Oe

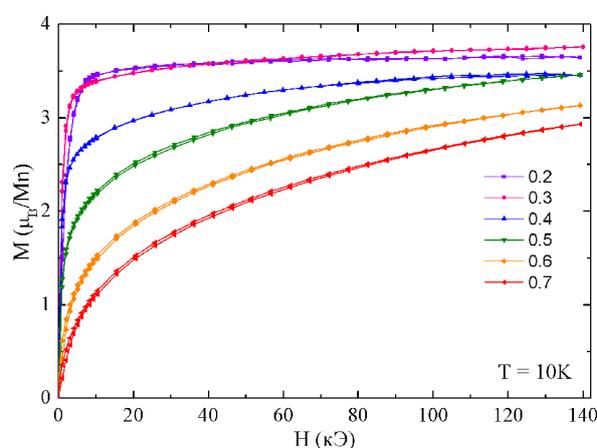


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  при температуре 10 К  
 Fig. 2. Field dependences of the magnetization of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  at  $T = 10$  К

медленно увеличиваться. Намагниченность насыщения соответствует величинам, характерным для соединений с меньшим уровнем замещения марганца на сурьму. С увеличением содержания сурьмы до 30 % остаточная намагниченность практически отсутствует ( $0,15 \mu_B/\text{Mn}$ ), хотя намагниченность в больших магнитных полях велика, что указывает на присутствие ферромагнитных кластеров. Большой магнитный момент в поле 140 кЭ и отсутствие насыщения намагниченности характерны для кластерного спинового стекла.

**Результаты уточнения методом Ритвелда параметров кристаллической и магнитной структуры и спонтанная намагниченность составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$**

**The results of refinement by the Rietveld method of the parameters of the crystal and magnetic structure and the spontaneous magnetization of the compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$**

| $x$                             | 0               | 0,2       | 0,4       | 0,5       |
|---------------------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| $T$ , К                         | 9               | 2         | 2         | 4         |
| $a$ , Å                         | 5,7298(6)*      | 5,5178(1) | 5,5423(1) | 5,5550(3) |
| $b$ , Å                         | 7,6722(10)*     | 7,8134(2) | 7,8452(2) | 7,8597(6) |
| $c$ , Å                         | 5,5363(6)*      | 5,5585(2) | 5,5753(1) | 5,5820(5) |
| $V$ , Å <sup>3</sup>            | 243,38          | 239,64(1) | 242,42(1) | 243,72(3) |
| Mn–O(1)                         | 1,962           | 1,984(1)  | 1,991(1)  | 1,988(1)  |
| Mn–O(2)                         | 2,179           | 1,980(1)  | 1,977(2)  | 1,933(1)  |
| Mn–O(2)                         | 1,906           | 1,978(1)  | 1,995(2)  | 2,041(1)  |
| Mn–O(1)–Mn (град.)              | 155,81          | 159,75(1) | 160,34(1) | 162,21(5) |
| Mn–O(2)–Mn (град.)              | 154,44          | 163,18(5) | 163,38(1) | 164,5(5)  |
| Магнитный момент Mn ( $\mu_B$ ) | $\pm 3,42(3)^*$ | 3,3(1)    | 2,4(1)    | 1,6(1)    |
| $M_s$ ( $\mu_B/\text{Mn}$ )     |                 | 3,3       | 2,5       | 1,6       |

Примечание. \* – согласно данным работы [12].

Note. \* – according to the data elsewhere described in [12].

Исследование электрических свойств системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 0,3$ ) показало, что проводимость всех ферромагнитных составов носит полупроводниковый характер с высокими значениями удельного электросопротивления, которое при низкой температуре достигает величины  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . На вставке рис. 3 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$ . Аномалий электропроводности во всем температурном диапазоне измерения обнаружено не было. Удельное сопротивление сильно возрастает с понижением температуры и при 100 К достигает значения  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

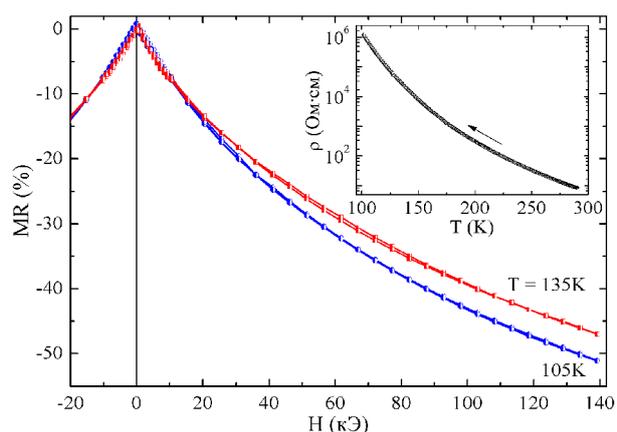


Рис. 3. Полевые зависимости относительного магнетосопротивления состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$ . На вставке показана зависимость удельного электросопротивления от температуры состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$

Fig. 3. Field dependences of the relative magnetoresistance of the composition  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$ . The inset shows temperature dependence of electrical resistivity for this composition

было. Удельное сопротивление сильно возрастает с понижением температуры и при 100 К достигает значения  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Расчет магнетосопротивления проводился по формуле  $\text{MR} = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) 100 \%$ . Полевая зависимость магнетосопротивления состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$ , представленная на рис. 3, достигает максимального значения 51 % при температуре 105 К в поле 140 кЭ. С увеличением температуры максимальная величина магнетосопротивления уменьшается.

Данные о магнитной структуре составов, полученные методом нейтронографии (таблица), хорошо согласуются с результатами исследования намагниченности. Согласно нейтронографическим данным, все исследованные составы являлись стехиометрическими по кислороду, что свидетельствует об окислительном состоянии ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

Кристаллическая структура при комнатной температуре была рассчитана в ромбоэдрической пространственной группе  $R\bar{3}c$ . При понижении температуры составы проявляют кристаллоструктурный переход в орторомбическую фазу (пространственная группа  $Pnma$ ), характерную для исходного соединения  $\text{LaMnO}_3$ . Данный переход наблюдается для всех рассматриваемых составов. Ниже температуры перехода изменение параметров структуры носит монотонный характер без заметных структурных аномалий. Увеличение концентрации ионов стронция и сурьмы приводит к увеличению объема элементарной ячейки твердых растворов и уменьшению структурных искажений (таблица).

Длины химических связей  $\text{Mn-O}(1, 2)$  практически одинаковые для ионов кислорода, находящихся в различных структурных позициях (разность составляет менее 1 %); углы связей  $\text{Mn-O}(1, 2)\text{-Mn}$  незначительно увеличиваются с увеличением концентрации ионов  $\text{Sr}$  и  $\text{Sb}$ , разность в величинах углов связей не превышает 2 %. Параметры элементарной ячейки соотносятся как  $c > a \approx b / \sqrt{2}$ , тогда как для орбитально упорядоченных составов должно быть  $b / \sqrt{2} < c < a$  [4–8]. Таким образом, структурные данные, полученные на основе нейтронографических исследований, свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения, характерного для исходного соединения  $\text{LaMnO}_3$ .

Заметим, что с уменьшением температуры на нейтронограммах соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  ( $0,2 \leq x \leq 0,5$ ) растет интенсивность рефлексов  $(1\ 0\ 1)$ ,  $(0\ 2\ 0)$ ,  $(1\ 2\ 1)$  и  $(2\ 0\ 0)$ , что обусловлено когерентным магнитным рассеянием нейтронов. Расчет нейтронограмм показал наличие дальнего ферромагнитного порядка во всех рассматриваемых составах, при этом вычисленный магнитный момент существенно уменьшается с увеличением концентрации ионов стронция и сурьмы (таблица).

По данным нейтронографических и магнитных измерений построены магнитные фазовые диаграммы систем  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ) и  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) (рис. 4).

Исходное соединение  $\text{LaMnO}_3$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля 141 К [8]. Замещение ионов лантана стронцием, а ионов марганца сурьмой ведет к разрушению орбитального упорядочения и появлению ферромагнетизма. Наибольшее значение спонтанного магнитного момента  $3,3\mu_B$  наблюдается в составе  $x = 0,2$ , который имеет наиболее высокую точку Кюри 140 К. Дальнейшее допирование приводит к постепенному уменьшению спонтанного магнитного момента и точки Кюри. Составы с  $x > 0,5$ , судя по измерениям ZFC- и FC-намагниченности (рис. 1), являются кластерными спиновыми стеклами.

Результаты нейтронографических исследований и данные по намагниченности позволяют сделать выводы о магнитной структуре и характере магнитных взаимодействий. Данные ней-

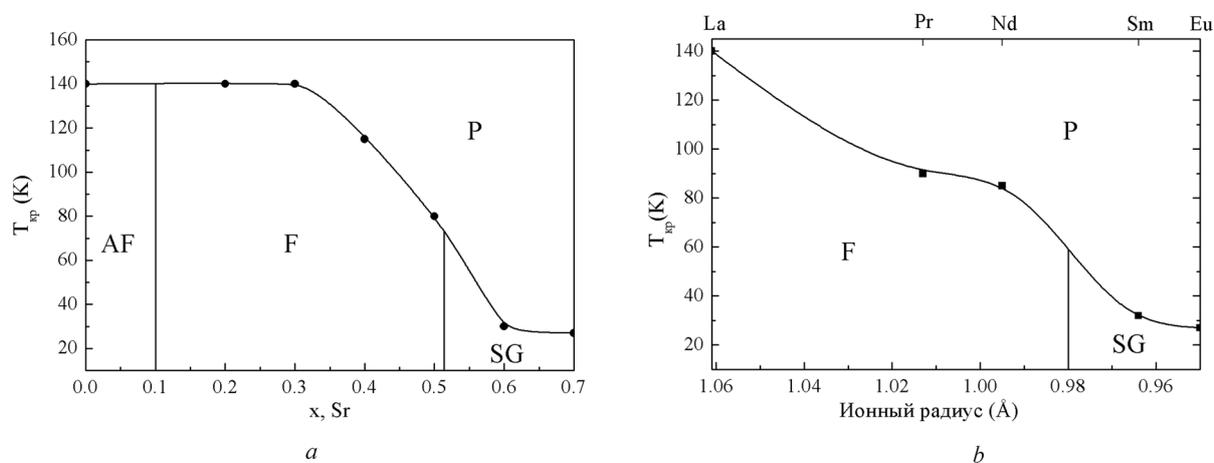


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ) (a) и системы  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) (b). AF – антиферромагнетик, F – ферромагнетик, SG – спиновое стекло, P – парамагнетик  
 Fig. 4. Magnetic phase diagram of the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ) (a) and  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) (b). AF – antiferromagnet, F – ferromagnet, SG – spin glass, P – paramagnet

тронографии свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения в рассматриваемых соединениях. Заселенность ионных позиций также соответствует химической формуле  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ , согласно которой ионы марганца находятся преимущественно в трехвалентном состоянии, а содержание ионов  $\text{Mn}^{4+}$  пренебрежимо мало.

Необходимо отметить, что длины связей  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)$  и углы связи  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$  в значительной степени определяют знак сверхобменных взаимодействий между ионами марганца [8]. Согласно работе [8], сверхобменные взаимодействия в исходном соединении  $\text{LaMnO}_3$  между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  через ионы кислорода  $\text{O}(2)$  носят ферромагнитный характер, в то время как обменные взаимодействия вдоль цепочек  $\text{Mn}-\text{O}(1)-\text{Mn}$  являются антиферромагнитными, что ведет к А-типу антиферромагнитного упорядочения. При уменьшении радиуса редкоземельного иона в системе  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) наблюдалось увеличение искажений кристаллической решетки, уменьшение углов связи  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$  до  $\sim 156,3^\circ$  для состава  $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ . Это приводит к переходу из ферромагнитного состояния ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) в состояние типа спинового стекла (рис. 4, b).

Полученные структурные данные для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  свидетельствуют о слабом искажении кислородных октаэдров. Длины характерных связей  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)$  практически одинаковы, углы связи  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$  также слабо отличаются друг от друга и составляют около  $160^\circ$ . При увеличении концентрации ионов  $\text{Sr}$  и  $\text{Sb}$  происходит увеличение углов связи  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$ , при этом угол  $\text{Mn}-\text{O}(1)-\text{Mn}$  увеличивается быстрее, чем угол  $\text{Mn}-\text{O}(2)-\text{Mn}$  (таблица), что приводит к более быстрому росту ковалентной компоненты связи  $\text{Mn}-\text{O}(1)$ . Таким образом, увеличение концентрации ионов  $\text{Sr}$  и  $\text{Sb}$  приводит к усилению ковалентности химических связей вдоль цепочек  $\text{Mn}-\text{O}(1)-\text{Mn}$  и  $\text{Mn}-\text{O}(2)-\text{Mn}$ . Положительная компонента сверхобменных взаимодействий становится доминирующей вдоль всех пространственных направлений. Следует отметить, что разница между ZFC- и FC-намагниченностями (рис. 1) свидетельствует о присутствии небольшой доли антиферромагнитных связей, что связано с локальными флуктуациями углов  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$ .

Дальнейшее диамагнитное разбавление магнитной подрешетки ионов марганца  $x > 0,5$  ведет к появлению состояния кластерного спинового стекла вследствие уменьшения количества сверхобменных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  и конкуренции антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий.

**Заключение.** Проведено исследование кристаллической структуры, магнитных и магнито-транспортных свойств твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$ . Исследование кристаллической структуры показало, что эти соединения при комнатной температуре характеризуются ромбоэдрически искаженной элементарной ячейкой. При понижении температуры составы испытывают кристаллоструктурный переход в орторомбическую орбитально разупорядоченную фазу. Разрушение орбитального упорядочения ведет к переходу системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. При увеличении концентрации ионов сурьмы до 30 % ( $x = 0,6$ ) составы становятся кластерными спиновыми стеклами вследствие конкуренции положительных и отрицательных обменных взаимодействий и наличия сильного диамагнитного разбавления.

**Благодарности.** Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект Ф16Д-001 и Ф17Д-007).

**Acknowledgements.** The work is supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Project Ф16Д-001 and Ф17Д-007).

#### Список использованных источников

1. Coxe, J. M. D. Mixed-valence manganites / J. M. D. Coxe., M. Viret, S. von Molnár // *Advances in Physics*. – 1999. – Vol. 48, N 2. – P. 167–293. DOI: 10.1080/000187399243455
2. Jonker, G. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G. H. Jonker, J. H. van Santen // *Physica*. – 1950. – Vol. 16, N 3. – P. 337–349. DOI: 10.1016/0031-8914(50)90033-4
3. Zener, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / C. Zener // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 82, N 3. – P. 403–405. DOI: 10.1103/physrev.82.403
4. Neutron diffraction study and magnetic properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / J. Blasco [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 66, N 17. – P. 174431–1–174431–10. DOI: 10.1103/physrevb.66.174431

5. Zhou, J.-S. Vibronic superexchange in single-crystal  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / J.-S. Zhou, H. Q. Yin, J. B. Goodenough // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 63, N 18. – P. 184423–1–184423–5. DOI: 10.1103/physrevb.63.184423
6. Zhou, J.-S. Orbital mixing and ferromagnetism in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77, N 17. – P. 172409–1–172409–4. DOI: 10.1103/physrevb.77.172409
7. Goodenough, J. B. Spin-glass to ferromagnet transition in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  / J. B. Goodenough, R. I. Dass, J.-S. Zhou // *Solid State Sciences*. – 2002. – Vol. 4, N 3. – P. 297–304. DOI: 10.1016/s1293-2558(01)01255-9
8. Zhou, J.-S. Paramagnetic phase in single-crystal  $\text{LaMnO}_3$  / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 60, N 22. – P. R15002–R15004. DOI: 10.1103/physrevb.60.r15002
9. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites / I. O. Troyanchuk [et al.] // *Eur. Phys. J. B*. – 2002. – Vol. 28, N 1. – P. 75–80. DOI: 10.1140/epjb/e2002-00202-2
10. Magnetic Ordering in  $\text{Ln}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu) / I. O. Troyanchuk [et al.] // *Phys. of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57, N 6. – P. 1128–1133. DOI: 10.1134/s1063783415060323
11. Magnetic frustration in mixed valence manganites / J. L. García-Muñoz [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1997. – Vol. 55, N 2. – P. R668–R671. DOI: 10.1103/physrevb.55.r668
12. Hauback, B. C. Effect of Nonstoichiometry on Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$  III. Magnetic Order Studied by Powder Neutron Diffraction / B. C. Hauback, H. Fjellvåg, N. Sakai // *J. Solid State Chem.* – 1996. – Vol. 124, N 1. – P. 43–51. DOI: 10.1006/jssc.1996.0205

## References

1. Coye J. M. D., Viret M., von Molnár S. Mixed-valence manganites. *Advances in Physics*, 1999, vol. 48, no. 2, pp. 167–293. DOI: 10.1080/000187399243455
2. Jonker G. H., Van Santen J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 1950, vol. 16, no. 3, pp. 337–349. DOI: 10.1016/0031-8914(50)90033-4
3. Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, 1951, vol. 82, no. 3, pp. 403–405. DOI: 10.1103/physrev.82.403
4. Blasco J., García J., Campo J., Sánchez M. C., Subías G. Neutron diffraction study and magnetic properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 2002, vol. 66, no. 17, pp. 174431–1–174431–10. DOI: 10.1103/physrevb.66.174431
5. Zhou J.-S., Yin H. Q., Goodenough J. B. Vibronic superexchange in single-crystal  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 2001, vol. 63, no. 18, pp. 184423–1–184423–5. DOI: 10.1103/physrevb.63.184423
6. Zhou J.-S., Goodenough J. B. Orbital mixing and ferromagnetism in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no. 17, pp. 172409–1–172409–4. DOI: 10.1103/physrevb.77.172409
7. Goodenough J. B., Dass R. I., Zhou J. Spin-glass to ferromagnet transition in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ . *Solid State Sciences*, 2002, vol. 4, no. 3, pp. 297–304. DOI: 10.1016/s1293-2558(01)01255-9
8. Zhou J.-S., Goodenough J. B. Paramagnetic phase in single-crystal  $\text{LaMnO}_3$ . *Physical Review B*, 1999, vol. 60, no. 22, pp. 15002–15004. DOI: 10.1103/physrevb.60.r15002
9. Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Szymczak H., Bärner K., Maignan A. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites. *The European Physical Journal B – Condensed Matter*, 2002, vol. 28, no. 1, pp. 75–80. DOI: 10.1140/epjb/e2002-00202-2
10. Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Karpinsky D. V., Sikolenko V. V., Frontzek M., Efimov V. V. Magnetic Ordering in  $\text{Ln}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu). *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, no. 6, pp. 1128–1133. DOI: 10.1134/s1063783415060323
11. García-Muñoz J. L., Fontcuberta J., Martínez B., Seffar A., Piñol S., Obradors X. Magnetic frustration in mixed valence manganites. *Physical Review B*, 1997, vol. 55, no. 2, pp. 668–671. DOI: 10.1103/physrevb.55.r668
12. Hauback B. C., Fjellvåg H., Sakai N. Effect of Nonstoichiometry on Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$  III. Magnetic Order Studied by Powder Neutron Diffraction. *Journal Solid State Chemistry*, 1996, vol. 124, no. 1, pp. 43–51. DOI: 10.1006/jssc.1996.0205

## Информация об авторах

*Троянчук Игорь Олегович* – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: troyan@physics.by.

*Бушинский Максим Владиславович* – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bushinsky@physics.by.

*Терешко Нина Викторовна* – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tereshko@physics.by.

## Information about the authors

*Troyanchuk Igor Olegovich* – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: troyan@physics.by.

*Bushinsky Maxim Vladislavovich* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bushinsky@physics.by.

*Tereshko Nina Viktorovna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tereshko@physics.by.

*Чобот Александра Николаевна* – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.n.chobot@tut.by.

*Мантыцкая Ольга Станиславовна* – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mantytskaja@physics.by.

*Чобот Геннадий Михайлович* – канд. физ.-мат. наук, доцент. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: g.m.chobot@tut.by.

*Пастушонок Софья Николаевна* – канд. физ.-мат. наук, доцент. Военная академия Республики Беларусь (пр. Независимости, 220, 220057, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sn195333@gmail.com.

*Добрянский Валерий Михайлович* – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dobryanal@mail.ru.

*Chobot Aleksandra Nikolaevna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.chobot@tut.by.

*Mantytskaya Olga Stanislavovna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mantytskaja@physics.by.

*Chobot Gennadii Mihailovich* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: g.m.chobot@tut.by.

*Pastushonok Sofija Nikolaevna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor. Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sn195333@gmail.com.

*Dobryansky Valerij Mihailovich* – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dobryanal@mail.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 530.12,524.6,531

DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-159-163

Поступило в редакцию 19.01.2018

Received 19.01.2018

**Ю. А. Курочкин, член-корреспондент Л. М. Томильчик***Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск,  
Республика Беларусь***О ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА  
ДЛЯ ПРОСТРАНСТВ С ВЕЩЕСТВЕННОЙ МЕТРИКОЙ**

**Аннотация.** Произведено обобщение векторной параметризации преобразований группы Лоренца, изоморфной  $SO(3,1)$  на случай, когда преобразования образуют подгруппы комплексной группы Лоренца, изоморфной группе  $SU(3,1)$ , сохраняющей инвариантную вещественную билинейную форму. Установлен закон композиции и определена подгрупповая структура преобразований группы  $SU(3,1)$ .

**Ключевые слова:** взаимная симметрия, группа Лоренца, группа  $SU(3,1)$ , вектор-параметр, двойные и комплексные числа, преобразования, группа  $SU(3)$

**Для цитирования:** Курочкин, Ю. А. О параметризации преобразований комплексной группы Лоренца для пространств с вещественной метрикой / Ю. А. Курочкин, Л. М. Томильчик // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 159–163. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-159-163

**Yurii A. Kurochkin, Corresponding Member Lev M. Tomilchik***B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***PARAMETRIZATION OF THE TRANSFORMATIONS OF THE LORENTZ COMPLEX GROUP FOR SPACES  
WITH REAL METRICS**

**Abstract.** The generalization of the vector parametrization of Lorentz group transformations to the case of the complex Lorentz group  $SU(3,1)$  saving the invariant real bilinear form is realized. The composition law and the subgroup structure of the group  $SU(3,1)$  are defined.

**Keywords:** reciprocal symmetry, Lorentz group,  $SU(3,1)$  group, vector-parameter, double and complex numbers, transformations, subgroup structure

**For citation:** Kurochkin Yu. A., Tomilchik L. M. Parametrization of the transformations of the Lorentz complex group for spaces with real metrics. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 159–163 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-159-163

**Введение.** В настоящее время наблюдается оживление интереса к концепции взаимности М. Борна [1; 2] применительно к проблемам космологии [3; 4], причем особое внимание уделяется поискам подходящей (адекватной) симметричной базы новых моделей [5].

Как показано в [6; 7], группой симметрии взаимно инвариантного интервала Борна, объединяющего координатное и импульсное пространства, является изоморфная группе  $SU(3,1)$  комплексная группа Лоренца с инвариантной вещественной билинейной формой, рассмотренная в свое время А. Барутом [8] (в дальнейшем для краткости – группа Барута – Barut Group – BG).

Эта группа (BG) определена как группа преобразований

$$z' = \Lambda z,$$

действующих в пространстве комплексных 4-векторов

$$z = x + iy,$$

где  $x$  и  $y$  – вещественные 4-векторы относительно преобразований группы  $SO(3,1)$ . Комплексные  $4 \times 4$ -матрицы  $\Lambda$ , удовлетворяют условию

$$\Lambda \eta \Lambda^+ = \eta,$$

где  $\eta = \eta_{\mu\nu} = \text{diag}\{1, 1, 1, -1\}$ , знак «+» означает эрмитово сопряжение.

Группа Барута – 16-параметрическая группа, локально изоморфная  $U(3,1)$ , обладающая характерной подгрупповой структурой – две подгруппы, каждая из которых изоморфна  $SO(3,1)$  и подгруппа изоморфная  $SU(3) \otimes U(1)$ . Метрическим инвариантом ВГ является следующая вещественная билинейная форма

$$(\underline{z}\underline{z}^*) - z_0z_0^* = z_1z_1^* + z_2z_2^* + z_3z_3^* - z_0z_0^* = \text{inv}, \quad (1)$$

что собственно и определяет изоморфизм ВГ и  $U(3,1)$ . Знак «\*» в (1) означает обычное комплексное сопряжение.

Как известно, эффективность применения теории групп в физике во многом определяется выбором параметризации операторов групповых преобразований. Введенная Ф. И. Федоровым векторная параметризация преобразований четырехмерной псевдоортогональной группы  $SO(3,1)$ , изоморфной группе Лоренца, оказалась весьма эффективной в различных физических приложениях [9]. Как показано в [10] ее возможности значительно расширяются заданием преобразований ортогональных и псевдоортогональных групп в пространствах, определенных над двойными и дуальными числами. В настоящей работе показано, что векторная параметризация Ф. И. Федорова может быть применена к случаю группы Барута.

**Теоретическая часть.** Определим группу Барута как группу преобразований, действующих в пространстве комплексных четырехмерных векторов  $z$ , оставляющих инвариантными билинейную вещественную форму (1). Мы будем представлять эти векторы в виде четырехмерных вектор-столбца ( $z$ ) и вектор-строки ( $\tilde{z}$ ) (тильда ( $\sim$ ) – знак транспозиции) соответственно. Кроме того, учитывая наличие знака « $\leftrightarrow$ » перед четвертым слагаемым в выражении (1), четвертую компоненту векторов будем выделять символом « $j$ », который является в системе двойных чисел аналогом мнимой единицы « $i$ » в системе чисел комплексных. Операцию сопряжения в системе двойных чисел условимся обозначать символом « $\circ$ », при этом ( $j^\circ = -j, j^2 = 1$ , в отличие от  $i^* = -i, i^2 = -1$  для комплексных чисел). Очевидно, что операции «\*» и « $\circ$ » независимы и перестановочны. Теперь вектор-столбец ( $z$ ) и вектор-строка ( $\tilde{z}$ ), а также сопряженный ему ( $z^\dagger$ ) выглядят следующим образом:

$$z = \begin{pmatrix} \underline{z} \\ jz_0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{z} = (\underline{z}, jz_0); \quad z^\dagger = (\underline{z}^*, -jz_0^*). \quad (2)$$

Соответственно, инвариантная форма (1) представится в следующем виде:

$$z^\dagger z = (\underline{z}^*, -jz_0^*) \begin{pmatrix} \underline{z} \\ jz_0 \end{pmatrix} = \text{inv}. \quad (3)$$

Очевидно, что  $4 \times 4$ -матрица  $U$  преобразования вида

$$z' = Uz,$$

действующая на 4-векторы ( $z$ ), определенные формулой (2), может быть представлена в следующем блочном виде:

$$U = \begin{pmatrix} u & j\underline{k} \\ -j\tilde{m} & U_{44} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где  $u$  –  $3 \times 3$ -комплексная матрица;  $\underline{k}$  и  $\tilde{m}$  – комплексные вектор-столбец и вектор-строка соответственно;  $U_{44}$  – комплексное число. При таком выборе векторы вида (2) будут преобразовываться матрицами (4) в векторы той же структуры.

Выполнение требования (1), (3) налагает на матрицы  $U$  обобщенное условие унитарности, т. е.

$$UU^\dagger = I, \quad (5)$$

где знак « $\dagger$ » означает два сопряжения и транспонирование.

Нетрудно убедиться, что в предложенном формализме для ВГ существует простой способ выделения подгрупп, локально изоморфных соответственно группе Лоренца и группе  $SU(3)$ .

В множестве матриц  $U$ , которые очевидно образуют группу, выделим важную подгруппу, изоморфную группе Лоренца.

**У т в е р ж д е н и е.** *Преобразования в форме матрицы Лоренца  $L$  в векторной параметризации Ф. И. Федорова [9]*

$$L(\underline{q}, \underline{q}^*) = \varepsilon(\hat{q}_+) \varepsilon(\hat{q}_-^*) = \frac{(1 + \hat{q}_+)(1 + \hat{q}_-^*)}{\sqrt{1 + \underline{q}^2} \sqrt{1 + \underline{q}^{*2}}} = \frac{(1 + \hat{q}_+)(1 + \hat{q}_-^*)}{|1 + \underline{q}^2|}, \quad (6)$$

в которых комплексные векторы  $\underline{q} = \underline{a} + i\underline{b}$ ,  $\underline{q}^* = \underline{a} - i\underline{b}$  заменены на векторы  $\underline{q} = \underline{a} + j\underline{b}$ ,  $\underline{q}^* = \underline{a} - j\underline{b}$  являются преобразованиями подгруппы группы  $SU(3,1)$ .

Такая замена вектор-параметров в (6) обеспечивает свойство псевдоунитарности матрицы при сохранении ее ортогональности.

Преобразование (6) следующим образом представляется в виде  $4 \times 4$ -матрицы, зависящей от  $\underline{q}$  и  $\underline{q}^*$  [9],

$$L(\underline{q}, \underline{q}^*) = \frac{1}{|1 + \underline{q}^2|} \begin{pmatrix} 1 - |\underline{q}^2| + (\underline{q} + \underline{q}^*) \times \underline{q} + \underline{q} \cdot \underline{q}^* + \underline{q}^* \cdot \underline{q} & \underline{q} - \underline{q}^* - [qq^*] \\ -(\underline{q} - \underline{q}^*) - [qq^*] & 1 + |\underline{q}^2| \end{pmatrix}, \quad (7)$$

приведенной в блочной форме, где точка между векторами обозначает матрицу-диаду, а косой крест над вектором – матрицу, дуальную данному трехмерному вектору  $(\vec{q}^\times)_{ik} = \varepsilon_{ijk} q_j$ . Заметим, что для определения матрицы (7) достаточно любого из двух введенных нами сопряжений.

Непосредственной проверкой легко убедиться, что по-прежнему сохраняется закон композиции вектор-параметров, т. е. при

$$L(\underline{q}'', \underline{q}''^*) = L(\underline{q}', \underline{q}'^*) L(\underline{q}, \underline{q}^*) = L(\langle \underline{q}', \underline{q} \rangle; \underline{q}'^*, \underline{q}^*) \quad (8)$$

имеет место

$$\underline{q}'' = \langle \underline{q}', \underline{q} \rangle = \frac{\underline{q}' + \underline{q} + [qq']}{1 - (\underline{q}'\underline{q})}, \quad \underline{q}''^* = \langle \underline{q}'^*, \underline{q}^* \rangle = \frac{\underline{q}'^* + \underline{q}^* + [q^*q'^*]}{1 - (\underline{q}'^*\underline{q}^*)}. \quad (9)$$

Все групповые свойства закона композиции (9) такие же как и для комплексных вектор-параметров [9]. Важно отметить, что при композиции (9) структура вектор-параметров не нарушается в том смысле, что при композиции не возникают «чисто» мнимые в смысле комплексных чисел и в смысле двойных чисел векторы.

Отметим некоторые свойства матриц  $L$  (6), (7), следующие из формул (8), (9)

$$L(0, 0) = L(-\underline{q}, -\underline{q}^*) L(\underline{q}, \underline{q}^*) = L(\langle -\underline{q}, \underline{q} \rangle; \langle -\underline{q}^*, \underline{q}^* \rangle) = I.$$

Здесь  $I$  – единичная  $4 \times 4$ -матрица. Из (6) следует

$$L(-\underline{q}, -\underline{q}^*) = \tilde{L}(\underline{q}, \underline{q}^*) = L^\dagger(\underline{q}, \underline{q}^*), \quad (10)$$

и с учетом того, что после двух сопряжений векторы не меняются, получим в частности (5)

$$L^\dagger(\underline{q}, \underline{q}^*) L(\underline{q}, \underline{q}^*) = I.$$

Теперь докажем, что общую матрицу  $U$  всегда можно представить в виде произведения

$$U = U^3 L, \quad (11)$$

где

$$U^3 = \begin{pmatrix} u^3 & 0 \\ 0 & u_{44} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

а  $u^3 = e^{iA}$  –  $3 \times 3$ -комплексная унитарная матрица  $u^{3+}u^3 = 1$ ,  $A$  – эрмитова  $3 \times 3$ -матрица,  $u_{44}$  – комплексное число  $e^{i\alpha}$  единичного модуля. Очевидно, для (12) справедливо условие унитарности (псевдоунитарности) и матрицы типа (12) образуют группу, изоморфную  $U(3)$ ,

$$U^{3\dagger}U^3 = U^{3+}U^3 = 1.$$

Теперь покажем, что множество матриц (11) образуют группу  $SU(3.1)$ .

1. Матрица вида (11) псевдоунитарна. Действительно,

$$U^\dagger = L^\dagger U^{3\dagger}$$

и поэтому в силу условий (10), (12) выполняется (5).

2. Произведение матриц типа (11) дает матрицу того же типа.

$$U^{3''}L'' = U^{3'}L'U^3L = U^{3'}U^3U^{3+}L'U^3L = U^{3''}L''. \quad (13)$$

Здесь учтено, что фиксированная матрица  $U^3$  определяет автоморфизм  $U^{3+}L'U^3 = L^U$  и  $U^{3'}U^3 = U^{3''}$ ,  $L'' = L^U L$ .

Закон композиции (13) свидетельствует о том, что группа  $SU(3.1)$  есть полупрямое произведение групп  $U(3)$  и  $L$ .

В предположении возможности представления матрицы  $U \in SU(3.1)$  в виде произведения (11) можно определить параметры преобразований. Действительно, из свойств матриц  $U, L, U^3$  следуют соотношения:

$$U\tilde{U} = U^3L\tilde{L}\tilde{U}^3 = U^3\tilde{U}^3, \quad \tilde{U}^*U = U^+U = \tilde{L}^*\tilde{U}^3U^3L = L^+U^3+UL = L^+L,$$

которые и обеспечивают выражение параметров  $q, A, \alpha$  через элементы исходной матрицы.

Ассоциативность произведения матриц (11) следует из ассоциативности произведения матриц.

**Заключение.** Выше показано, что  $4 \times 4$ -матрица произвольного преобразования группы  $SU(3.1)$  всегда может быть представлена в виде произведения унитарной  $4 \times 4$ -матрицы, имеющей блочно диагональную форму, одним из блоков которой является матрица преобразования  $U(3)$ , а вторым блоком – комплексное число единичного модуля на матрицу Лоренца в векторной параметризации Ф. И. Федорова с вектор-параметрами, в которых «чисто» мнимые части в смысле комплексных чисел заменены на чисто мнимые одновременно являющиеся «чисто» мнимыми в смысле комплексных и двойных чисел.

**Благодарности.** Авторы благодарят профессора Е. А. Толкачева за полезные замечания, членов семинара лаборатории теоретической физики за плодотворное обсуждение работы.

**Acknowledgments.** The authors would like to thank professor Evgenii Tolkachev for useful remarks and participants in the seminar of Laboratory of Theoretical Physics of the B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus for fruitful discussions of the work.

### Список использованных источников

1. Born, M. A suggestion for unifying quantum theory and relativity / M. Born // Proc. Roy. Society. – 1938. – Vol. 165, N 921. – P. 291–303. DOI: 10.1098/rspa.1938.0060
2. Born, M. Reciprocity Theory of Elementary Particles / M. Born // Rev. Mod. Phys. – 1949. – Vol. 21, N 3. – P. 463–473. DOI: 10.1103/revmodphys.21.463
3. Low, S. G. Reciprocal relativity of noninertial frames and the quaplectic group / S. Low // Found. Phys. – 2006. – Vol. 36, N 7. – P. 1036–1069. DOI: 10.1007/s10701-006-9051-2
4. Bolognesi, S. Born Reciprocity and Cosmic Acceleration / S. Bolognesi // Advances in Dark Energy Research / ed. Miranda L. Ortiz. – NY: Nova Science Publishers Inc., 2015. – P. 56–74; Arxiv: 1506.02187 v3, hep-th.
5. Morgan, S. A modern Approach to Born Reciprocity / Stuart Morgan. – University of Tasmania, 2010.
6. Томильчик, Л. М. Взаимная инвариантность, принцип максимального натяжения и комплексная группа Лоренца как симметрия гравитационного взаимодействия / Л. М. Томильчик // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 1. – С. 41–48.
7. Томильчик, Л. М. Модель пульсирующего массивного шара как точное решение уравнений самовзаимной гамильтоновой динамики / Л. М. Томильчик // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 1. – С. 36–46.
8. Barut, A. O. Complex Lorentz Group with a Real Metric: Group Structure / A. O. Barut // J. Math. Phys. – 1964. – Vol. 5, N 11. – P. 1652–1656. DOI: 10.1063/1.1931202
9. Федоров, Ф. И. Группа Лоренца. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
10. Богуш, А. А. Векторная параметризация некоторых групп, связанных с бикватернионами над двойными и дуальными числами / А. А. Богуш, Ю. А. Курочкин // Докл. Акад. наук Беларуси. – 1995. – Т. 39, № 3. – С. 39–43.

## References

1. Born M. A suggestion for unifying quantum theory and relativity. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1938, vol. 165, no. 921, pp. 291–303. DOI: 10.1098/rspa.1938.0060
2. Born M. Reciprocity Theory of Elementary Particles. *Reviews of Modern Physics*, 1949, vol. 21, no. 3, pp. 463–473. DOI: 10.1103/revmodphys.21.463
3. Low S. G. Reciprocal relativity of noninertial frames and the quaplectic group. *Foundations of Physics*, 2006, vol. 36, no. 7, pp. 1036–1069. DOI: 10.1007/s10701-006-9051-2
4. Bolognesi S. Born Reciprocity and Cosmic Acceleration. Ortiz M. L. (ed.) *Advances in Dark Energy Research*. New York, Nova Science Publishers Inc., 2015, pp. 56–74; Arxiv: 1506.02187 v3, hep-th.
5. Morgan S. *A modern Approach to Born Reciprocity*. University of Tasmania, 2010.
6. Tomilchik L. M. Reciprocal invariant, maximum tension principle, and the Lorentz complex group as the symmetry of gravitational interaction. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 1, pp. 41–48 (in Russian).
7. Tomilchik L. M. Model of massive pulsating sphere as an exact solution of the Hamiltonian self reciprocal dynamics equations. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 1, pp. 36–46 (in Russian).
8. Barut A. O. Complex Lorentz Group with a Real Metric: Group Structure. *Journal of Mathematical Physics*, 1964, vol. 5, no. 11, pp. 1652–1656. DOI: 10.1063/1.1931202
9. Fedorov F. I. *Lorentz Group*. Moscow, Nauka Publ., 1979. 384 p. (in Russian).
10. Bogush A. A., Kurochkin Yu. A. The vector parametrization certain groups over double and dual numbers. *Doklady akademii nauk Belarusi = Doklady of the Academy of Sciences of Belarus*, 1995, vol. 39, no. 3, pp. 39–43 (in Russian).

## Информация об авторах

Курочкин Юрий Андреевич – д-р физ.-мат. наук, доцент, заведующий центром. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [y.kurochkin@ifanbel.bas-net.by](mailto:y.kurochkin@ifanbel.bas-net.by).

Томильчик Лев Митрофанович – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [lmt@dragon.bas-net.by](mailto:lmt@dragon.bas-net.by).

## Information about the authors

Kurochkin Yurii Andreevich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Head of the Center. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [y.kurochkin@ifanbel.bas-net.by](mailto:y.kurochkin@ifanbel.bas-net.by).

Tomilchik Lev Mitrofanovich – Corresponding Member, 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: [lmt@dragon.bas-net.by](mailto:lmt@dragon.bas-net.by).

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 535.14

DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-164-169

Поступило в редакцию 19.03.2018

Received 19.03.2018

**Д. В. Гузатов<sup>1</sup>, академик С. В. Гапоненко<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно, Республика Беларусь*<sup>2</sup>*Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***НАНОСЕНСОР ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ  
НА ОСНОВЕ ПЛАЗМОННОГО УСИЛЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

**Аннотация.** Предложена концепция наносенсора показателя преломления на основе эффекта плазмонного усиления фотолюминесценции квантовой точки (нанокристалла) вблизи металлической наночастицы. Вычисления, проведенные для серебряной наночастицы в форме вытянутого наноэллипсоида вращения, расположенной в жидкости, показывают, что с помощью такого наносенсора может быть зарегистрирован показатель преломления жидкости с точностью порядка  $10^{-4}$  при точности детектирования интенсивности фотолюминесценции порядка 1 %.

**Ключевые слова:** наноплазмоника, наносенсор, фотолюминесценция, металлические наночастицы

**Для цитирования:** Гузатов, Д. В. Наносенсор показателя преломления на основе плазмонного усиления фотолюминесценции / Д. В. Гузатов, С. В. Гапоненко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 164–169. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-164-169

**Dmitry V. Guzatov<sup>1</sup>, Academician Sergey V. Gaponenko<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Republic of Belarus*<sup>2</sup>*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***REFRACTIVE INDEX NANOSENSOR USING PLASMONIC ENHANCEMENT OF PHOTOLUMINESCENCE**

**Abstract.** A refractive index nanosensor is proposed on the basis of plasmonic enhancement of quantum dot (nanocrystal) photoluminescence in the presence of a metal nanoparticle. Calculations of a silver elongated spheroid in the liquid show that the changes in the sensitivity of such a nanosensor to a refractive index can be of the order of  $10^{-4}$  provided that the photoluminescence intensity detection is of the order of 1 %.

**Keywords:** nanoplasmonics, nanosensor, photoluminescence, metal nanoparticles

**For citation:** Guzatov D. V., Gaponenko S. V. Refractive index nanosensor using plasmonic enhancement of photoluminescence. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 164–169 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-164-169

**Введение.** Известно, что при помещении металлической наночастицы в диэлектрическую среду с показателем преломления большим единицы, плазмонные свойства наночастицы меняются. В частности, происходит спектральный сдвиг частоты возбуждаемого плазмонного колебания по сравнению со случаем наночастицы, расположенной в среде с единичным значением показателя преломления (в воздухе) [1]. В настоящее время эффект модификации плазмонных свойств наночастиц в диэлектрике используется для разработки наносенсоров показателя преломления [2–5]. При этом наиболее важным для биомедицинских применений является создание таких наносенсоров, которые могут зарегистрировать относительно небольшие изменения показателя преломления. Это достигается в том случае, если спектральный пик, соответствующий плазмонному резонансу, достаточно сильно смещается при изменении показателя преломления. Например, в [4] при исследовании сферических наночастиц из диоксида кремния, покрытых золотой нанооболочкой, экспериментально зарегистрировано смещение 555 нм на единицу показателя преломления (ЕПП), а в случае наноэллипсоидов вращения из гематита, покрытых золотой нанооболочкой, было зарегистрировано смещение 801 нм/ЕПП [5]. Величины смещений для некоторых синтезированных в настоящее время наночастиц и наноструктур приведены в [2]. Заметим, что, по-видимому, предельно высокая чувствительность к изменению показателя преломления (ниже  $10^{-7}$ ) была получена в [6], где использовался метод фурье-анализа при дифракции света на регулярной структуре.

Цель работы – установление возможности повышения чувствительности детектирования изменения показателя преломления среды с помощью металлических наночастиц на основе влияния показателя преломления окружающей диэлектрической среды на фактор изменения интенсивности фотолюминесценции квантового дипольного излучателя (квантовой точки (нанокристалла)), расположенного вблизи металлических наночастиц вытянутой формы, например наностержней, синтез которых можно осуществить методами коллоидной химии [7]. Выполнены расчеты для модели серебряного вытянутого наноэллипсоида вращения и определены максимальные уровни чувствительности к изменению показателя преломления при оптимальном взаимном расположении и ориентации излучателя и эллипсоида.

**Теория.** Фактор изменения интенсивности фотолюминесценции дипольного квантового излучателя, расположенного вблизи металлической наночастицы в точке с радиус-вектором  $\mathbf{r}$ , можно определить как произведение двух факторов [8]: изменения локальной интенсивности электрического поля  $G$ , вычисляемого на частоте возбуждения  $\omega$ , и квантового выхода  $Q$ , вычисляемого на частоте испускания  $\omega'$ , в следующем виде:

$$F_{PL}(\mathbf{r}, \omega, \omega') = G(\mathbf{r}, \omega)Q(\mathbf{r}, \omega') = \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2}{|\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)|^2} \frac{\gamma_{\text{rad}}(\mathbf{r}, \omega')}{\gamma_{\text{rad}}(\mathbf{r}, \omega') + \gamma_{\text{nonrad}}(\mathbf{r}, \omega')}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{E}$  ( $\mathbf{E}_0$ ) – напряженность электрического поля при наличии (отсутствии) наночастицы;  $\gamma_{\text{rad}}$  ( $\gamma_{\text{nonrad}}$ ) – скорость излучательного (безызлучательного) перехода из возбужденного в основное состояние квантовой системы. Квантовый выход излучателя (нанокристалла) полагается равным единице.

Для вычисления изменения локальной интенсивности и скоростей излучательных и безызлучательных переходов далее в работе используется квазистатическое приближение, т. е. рассматривается случай, когда размер наночастицы много меньше длины волны. При этом мы ограничимся исследованием наночастицы в форме вытянутого сфероида (т. е. вытянутого двухосного наноэллипсоида), а также случаем положения дипольного квантового излучателя вблизи острого конца наноэллипсоида на линии оси вращения, параллельно которой поляризовано возбуждающее излучение и ориентирован дипольный момент перехода в излучателе. Как известно [1], в этом случае локальные электрические поля максимальны и следует ожидать максимальное усиление эффектов взаимодействия излучателя с наночастицей. Другие случаи положения излучателя, ориентации дипольного момента перехода, поляризации излучения могут быть исследованы аналогично.

Фактор  $G$  в рамках квазистатического приближения для вытянутого двухосного наноэллипсоида может быть посчитан с помощью имеющихся в [9] выражений. В исследуемом случае можно записать

$$G(\mathbf{r}, \omega) = \left| 1 - C_1(\omega) \frac{dQ_1(\xi)}{d\xi} \right|^2,$$

где  $C_1(\omega)$  – коэффициент (см. далее);  $Q_1(\xi)$  – функция Лежандра второго рода [10];  $\xi = (b + \Delta r) / (b^2 - a^2)^{1/2}$  – радиальная координата в вытянутой сфероидальной системе;  $a$  и  $b$  – малая и большая полуоси наночастицы соответственно;  $\Delta r$  – расстояние от точки положения излучателя до поверхности наночастицы.

Скорости излучательных и безызлучательных переходов в излучателе, расположенном в воздухе вблизи вытянутого двухосного наноэллипсоида, в квазистатическом приближении получены в [11]. В случае наноэллипсоида в диэлектрической среде выражения для скоростей перехода должны быть соответствующим образом обобщены [1]. В явном виде окончательные выражения можно записать следующим образом:

$$\frac{\gamma_{\text{rad}}(\mathbf{r}, \omega')}{\gamma_0(\omega')} = \left| 1 - C_1(\omega') \frac{dQ_1(\xi)}{d\xi} \right|^2, \quad (2)$$

$$\frac{\gamma_{\text{nonrad}}(\mathbf{r}, \omega')}{\gamma_0(\omega')} = \frac{3}{2(k_0 n \sqrt{b^2 - a^2})^3} \sum_{m=1}^{\infty} (2m+1) \left( \frac{dQ_m(\xi)}{d\xi} \right)^2 \text{Im} C_m(\omega'),$$

где

$$C_m(\omega') = (\varepsilon(\omega') - n^2) P_m(\xi_0) \frac{dP_m(\xi_0)}{d\xi_0} \times \left( \varepsilon(\omega') Q_m(\xi_0) \frac{dP_m(\xi_0)}{d\xi_0} - n^2 \frac{dQ_m(\xi_0)}{d\xi_0} P_m(\xi_0) \right)^{-1}. \quad (3)$$

В (2), (3) обозначено:  $\gamma_0$  – скорость излучательного перехода при отсутствии наночастицы;  $k_0$  – волновое число в вакууме, вычисляемое на частоте  $\omega'$ ;  $n$  – показатель преломления окружающей диэлектрической среды;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала наночастицы;  $P_m(\xi_0)$  – функции Лежандра первого рода [9];  $\xi_0 = b / (b^2 - a^2)^{1/2}$  – радиальная координата, задающая поверхность наночастицы. С помощью предельного перехода  $b \rightarrow a$  из (2) можно получить выражения для скоростей переходов в случае наносферы [1], что подтверждает корректность (2).

Для использования эффекта плазмонного усиления фотолюминесценции при разработке наносенсора показателя преломления окружающей диэлектрической среды необходимо создать условия, при которых интенсивность фотолюминесценции достигает высокого уровня для заданного значения  $n$  и при этом максимально зависит от  $n$ . Для этого исследуется количественная мера чувствительности FOM (**Figure of Merit**), которую в рассматриваемом случае можно определить как относительное изменение  $\Delta F_{PL} / F_{PL}$ , возникающее при небольшом изменении показателя преломления  $\Delta n$ , нормированное на  $\Delta n$ , т. е. в виде

$$\text{FOM} = \frac{\Delta F_{PL} / F_{PL}}{\Delta n} 100 \text{ \%}.$$

Величина FOM показывает насколько сильно влияет изменение показателя преломления на фактор  $F_{PL}$ . Следовательно, задача повышения чувствительности наносенсора на основе эффекта плазмонного усиления фотолюминесценции может быть сведена к нахождению условий, при которых FOM принимает наибольшие по модулю значения.

**Результаты и их обсуждение.** Для численного анализа далее в работе исследуется случай наноэллипсоида из серебра. Длина волны возбуждения в вакууме положена равной 450 нм, а длина волны испускания – 500 нм. Зависимость диэлектрической проницаемости серебра от длины волны задается интерполяцией экспериментальных данных из [12].

Проведенные расчеты коэффициента экстинкции как функции соотношения полуосей  $a / b$  и показателя преломления среды  $n$  показывают, что в диапазоне  $n = 1,3–1,5$ , который соответствует типичным жидкостям, наибольшие значения коэффициента экстинкции (плазмонный резонанс), вычисляемого на длине волны возбуждения, соответствуют  $a / b = 0,55–0,7$ . Для этих соотношений полуосей максимум будет реализовываться также и для фактора  $F_{PL}$ , поскольку, как следует из (1), главный вклад в  $F_{PL}$  дает фактор  $G$ , возрастающий при увеличении коэффициента экстинкции.

На рис. 1 показаны зависимости фактора  $F_{PL}$  от показателя преломления среды  $n$ , в которой расположены наночастица и излучатель, а также от расстояния от излучателя до поверхности наночастицы  $\Delta r$ . Как следует из рис. 1,  $a$ , при заданном соотношении полуосей  $a / b$  зависимость  $F_{PL}$  от  $n$  имеет максимум, который возникает для некоторого  $n = n_{\max}$ . Видно, что увеличение  $a / b$  приводит к увеличению  $n_{\max}$ . Это позволяет выбрать оптимальное соотношение полуосей наноэллипсоида, при котором максимум фактора  $F_{PL}$  реализуется для заданного показателя преломления среды, что обеспечивает наилучшее плазмонное усиление фотолюминесценции.

Как следует из рис. 1,  $b$ , величина максимума  $F_{PL}$  зависит от расстояния до поверхности эллипсоидальной наночастицы  $\Delta r$  и от размера наночастицы. Видно, что в исследованных случаях максимуму соответствует положение излучателя на расстоянии 1–2 нм от острия наноэллипсоида. При увеличении размера наноэллипсоида положение максимума смещается в сторону больших  $\Delta r$ .

Из рис. 1,  $b$  следует также, что увеличение размера наночастицы приводит к увеличению фактора  $F_{PL}$ . Такое утверждение корректно лишь в рамках использованного в работе квазистатистического приближения. При учете эффектов запаздывания (теория Ми) можно показать, что уве-

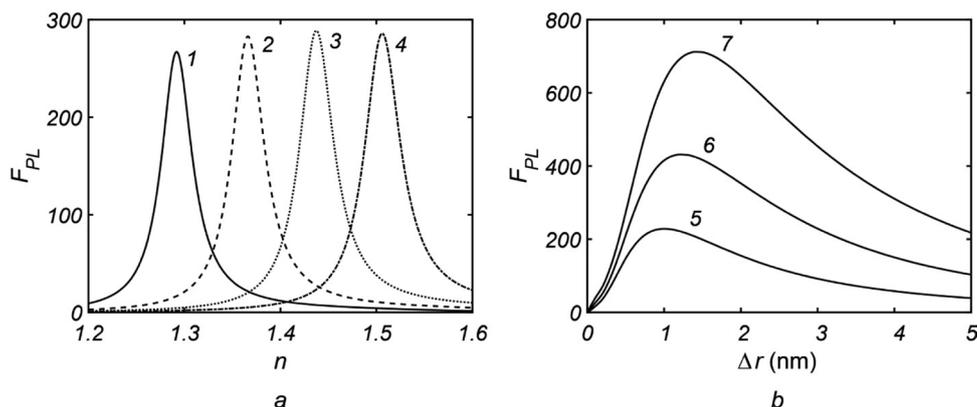


Рис. 1. Фактор  $F_{PL}$ , рассчитанный для квантового излучателя в диэлектрической среде вблизи серебряного вытянутого двухосного наноэллипсоида:  $a$  – как функция показателя преломления среды  $n$ ; расстояние до поверхности наноэллипсоида  $\Delta r = 1$  нм, длина наноэллипсоида  $2b = 20$  нм, соотношение полуосей  $a / b = 0,55$  (1),  $a / b = 0,60$  (2),  $a / b = 0,65$  (3) и  $a / b = 0,70$  (4);  $b$  – как функция расстояния до поверхности  $\Delta r$ ; показатель преломления  $n = 1,3$ , соотношение полуосей  $a / b = 0,55$ , длина  $2b = 20$  нм (5),  $2b = 25$  нм (6) и  $2b = 30$  нм (7)

Fig. 1. Factor  $F_{PL}$  for a quantum emitter placed in dielectric medium near a silver prolate biaxial nanoellipsoid:  $a$  – versus refraction index of the medium  $n$ ; distance from the emitter to nanoellipsoid surface  $\Delta r = 1$  nm, nanoellipsoid length  $2b = 20$  nm, ratio of semiaxes  $a / b = 0,55$  (1),  $a / b = 0,60$  (2),  $a / b = 0,65$  (3) and  $a / b = 0,70$  (4);  $b$  – versus distance to the surface  $\Delta r$ ; refraction index  $n = 1,3$ , ratio of semiaxes, length  $2b = 20$  nm (5),  $2b = 25$  nm (6) and  $2b = 30$  nm (7)

личение размера металлической наночастицы приводит к перестройке спектра коэффициента экстинкции [13]. В частности, меняется значение частоты, соответствующей плазмонному резонансу, и возрастает вклад рассеяния. В результате, увеличение размера может приводить к уменьшению фактора  $F_{PL}$  [8].

На рис. 2 показана зависимость FOM от показателя преломления  $n$ , построенная по данным рис. 1,  $a$ . Из рис. 2 следует, что значения FOM могут достигать величины  $\sim 5 \cdot 10^3$  %/ЕПП. Это означает, что наибольшая чувствительность предлагаемого наносенсора соответствует  $\Delta n \approx 2 \cdot 10^{-4}$  ЕПП, если принять что относительная точность измерения интенсивности составляет порядка 1 %.

Отметим, что исследованная в настоящей работе система из излучателя и серебряного вытянутого наноэллипсоида вращения является лишь одной из возможных систем для реализации наносенсора показателя преломления. Концепция, изложенная в работе, может быть использована для металлических наночастиц других форм (например, трехосного наноэллипсоида, наносферы), а также для металлических наноструктур. Для повышения чувствительности разрабатываемого наносенсора следует использовать такие системы, для которых зависимость фактора изменения интенсивности фотолюминесценции от показателя преломления имеет вид достаточно узкого пика.

Для практической реализации наносенсора молекулярный флюорофор может оказаться не лучшим излучателем, поскольку из-за изменения химического состава показатель преломления жидкости может меняться. Кроме того, интенсивность фотолюминесценции может подавляться в случае большой концентрации флюорофоров. Поэтому коллоидные квантовые точки являются наиболее подходящими кандидатами для наносенсоров такого типа.

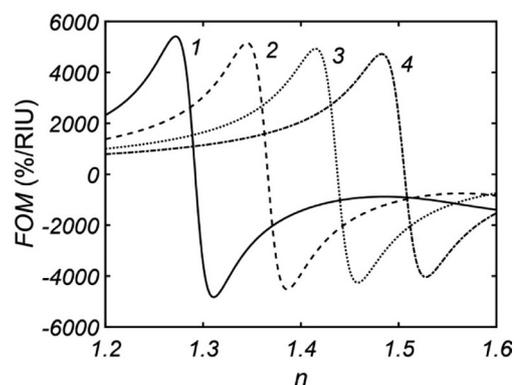


Рис. 2. Значение FOM, рассчитанное для квантового излучателя в диэлектрической среде вблизи серебряного вытянутого двухосного наноэллипсоида, как функция показателя преломления среды  $n$ ; расстояние до поверхности наноэллипсоида  $\Delta r = 1$  нм, длина наноэллипсоида  $2b = 20$  нм, соотношение полуосей  $a / b = 0,55$  (1),  $a / b = 0,60$  (2),  $a / b = 0,65$  (3) и  $a / b = 0,70$  (4)

Fig. 2. FOM for a quantum emitter placed in dielectric medium near a silver prolate biaxial nanoellipsoid versus refraction index of the medium  $n$ ; distance from the emitter to nanoellipsoid surface  $\Delta r = 1$  nm, nanoellipsoid length  $2b = 20$  nm, ratio of semiaxes  $a / b = 0,55$  (1),  $a / b = 0,60$  (2),  $a / b = 0,65$  (3) and  $a / b = 0,70$  (4)

Одним из вариантов применения эффекта плазмонного усиления фотолюминесценции для разработки наносенсоров является тест-полоска для исследуемых жидкостей. Для этой цели можно использовать диэлектрическую подложку, на которую адсорбируются металлические наночастицы и квантовые точки. Другим вариантом может стать использование вместо подложки оптического волокна, на конец которого помещается коллоидная система «металлические наночастицы + квантовые точки». В этом случае можно одновременно возбуждать систему и регистрировать интенсивность фотолюминесценции. Этот способ представляется наиболее удобным для определения локальных изменений показателя преломления жидкостей.

**Заключение.** В настоящей работе предложен новый тип наносенсоров показателя преломления, основанный на плазмонном усилении фотолюминесценции дипольного квантового излучателя (квантовой точки (нанокристалла)) вблизи металлической наночастицы, расположенных в диэлектрике. Проведенные расчеты показывают, что в случае наночастицы в форме серебряного вытянутого наноэллипсоида вращения, расположенного в жидкости, чувствительность наносенсора по изменению показателя преломления достигает значений до  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  ЕПП, при этом точность детектирования относительного изменения интенсивности фотолюминесценции 1 %. Полученные в работе результаты могут найти практическое применение в рефрактометрии при разработке наносенсоров показателя преломления на основе эффекта плазмонного усиления фотолюминесценции.

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

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

### Список использованных источников

1. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
2. Mayer, K. M. Localized surface plasmon resonance sensors / K. M. Mayer, J. H. Hafner // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 111, N 6. – P. 3828–3857. DOI: 10.1021/cr100313v
3. Willets, K. A. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing / K. A. Willets, R. P. Van Duyne // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 58, N 1. – P. 267–297. DOI: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607
4. Tam, F. Geometrical parameters controlling sensitivity of nanoshell plasmon resonances to changes in dielectric environment / F. Tam, C. Moran, N. Halas // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, N 45. – P. 17290–17294. DOI: 10.1021/jp048499x
5. Nanorice: a hybrid plasmonic nanostructure / H. Wang [et al.] // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6, N 4. – P. 827–832. DOI: 10.1021/nl060209w
6. Markov, D. Breaking the  $10^{-7}$  barrier for RI measurements in nanoliter volumes / D. Markov, D. Begari, D. J. Bornhop // *Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 74, N 20. – P. 5438–5441. DOI: 10.1021/ac020403c
7. Формирование наностержней золота и пленок на их основе для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света / Л. Л. Троцюк [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 4. – С. 44–49.
8. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment / D. V. Guzatov [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, N 19. – P. 10723–10733. DOI: 10.1021/jp301598w
9. Стрэттон, Дж. А. Теория электромагнетизма / Дж. А. Стрэттон. – М.; Л.: Гостехиздат, 1948. – 540 с.
10. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / под ред. М. Абрамовитца, И. Стиган. – М.: Наука, 1979. – 832 с.
11. Klimov, V. V. Spontaneous emission of an atom placed near a prolate nanospheroid / V. V. Klimov, M. Ducloy, V. S. Letokhov // *Eur. Phys. J. D.* – 2002. – Vol. 20, N 1. – P. 133–148. DOI: 10.1140/epjd/e2002-00107-2
12. Johnson, P. B. Optical constants of the noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6, N 12. – P. 4370–4379. DOI: 10.1103/physrevb.6.4370
13. Gaponenko, S. V. Introduction to Nanophotonics / S. V. Gaponenko. – Cambridge: Cambridge University Press, 2010. – 465 p. DOI: 10.1017/CBO9780511750502

### References

1. Klimov V. V. *Nanoplasmonics*. Singapore, Pan Stanford Publ., 2014. 598 p. DOI: 10.1201/b15442
2. Mayer K. M., Hafner J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical Reviews*, 2011, vol. 111, no. 6, pp. 3828–3857. DOI: 10.1021/cr100313v
3. Willets K. A., Van Duyne R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, vol. 58, no. 1, pp. 267–297. DOI: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607
4. Tam F., Moran C., Halas N. Geometrical parameters controlling sensitivity of nanoshell plasmon resonances to changes in dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, no. 45, pp. 17290–17294. DOI: 10.1021/jp048499x

5. Wang H., Brandl D. W., Le F., Nordlander P., Halas N. J. Nanorice: a hybrid plasmonic nanostructure. *Nano Letters*, 2006, vol. 6, no. 4, pp. 827–832. DOI: 10.1021/nl060209w
6. Markov D., Begari D., Bornhop D. J. Breaking the  $10^{-7}$  barrier for RI measurements in nanoliter volumes. *Analytical Chemistry*, 2002, vol. 74, no. 20, pp. 5438–5441. DOI: 10.1021/ac020403c
7. Trotsyuk L. L., Kulakovich O. S., Shabunya-Klyachkovskaya E. V., Gaponenko S. V., Vashchenko S. V. Formation of gold nanorods and gold nanorod films for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 4, pp. 44–49 (in Russian).
8. Guzatov D. V., Vaschenko S. V., Stankevich V. V., Lunevich A. Yu., Glukhov Yu. F., Gaponenko S. V. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no. 19, pp. 10723–10733. DOI: 10.1021/jp301598w
9. Stratton J. A. *Electromagnetic Theory*. New York, McGraw-Hill, 1941. 648 p.
10. Abramowitz M., Stegun I. A. (eds.) *Handbook of Mathematical Functions*. Washington (DC), National Bureau of Standards, 1964. 1046 p.
11. Klimov V. V., Ducloy M., Letokhov V. S. Spontaneous emission of an atom placed near a prolate nanospheroid. *The European Physical Journal D*, 2002, vol. 20, no. 1, pp. 133–148. DOI: 10.1140/epjd/e2002-00107-2
12. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 1972, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379. DOI: 10.1103/physrevb.6.4370
13. Gaponenko S. V. *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge, Cambridge University Press, 2010. 465 p. DOI: 10.1017/CBO9780511750502

### Информация об авторах

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

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

### Information about the authors

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

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

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**ХИМИЯ**  
**CHEMISTRY**

УДК 577.151.45  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-170-177

Поступило в редакцию 26.01.2018  
Received 26.01.2018

**И. В. Гайдукевич, Т. А. Сушко, А. М. Тумилович, А. А. Гилеп,  
член-корреспондент С. А. Усанов**

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

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ПОЛИМОРФНЫМИ ИЗОФОРМАМИ CYP2C9**

**Аннотация.** Азолсодержащие соединения часто назначаются совместно с другими классами лекарственных средств, а также широко применяются в сельском хозяйстве в качестве пестицидов. Помимо целевого противогрибкового действия, данный класс соединений может непосредственно влиять на цитохромы P450 человека, ингибируя их активность, и тем самым замедляя метаболизм и выведение других лекарственных средств из организма, вызывая токсический эффект или полное отсутствие эффекта препарата. В условиях современной полифармации важно учитывать влияние генетического полиморфизма цитохромов P450 как на метаболизм отдельных лекарственных средств, так и на межлекарственные взаимодействия. В данной работе проведено комплексное сравнительное исследование по оценке взаимодействия различных пестицидов и противогрибковых лекарственных средств с активным центром CYP2C9\*1, CYP2C9\*2, CYP2C9\*3 человека. Показано, что генетический полиморфизм значительно влияет на параметры связывания азолсодержащих соединений с активным центром CYP2C9. **Полученные данные** позволяют предсказывать межлекарственные взаимодействия, а также изменения метаболизма лекарственных средств в присутствии специфических ксенобиотиков.

**Ключевые слова:** CYP2C9, полиморфизм, противогрибковые средства, пестициды, ингибирование

**Для цитирования:** Особенности взаимодействия азолсодержащих соединений с полиморфными изоформами CYP2C9 / И. В. Гайдукевич [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 170–177. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-170-177

**Irina V. Haidukevich, Tatyana A. Sushko, Anastasia M. Tumilovich, Andrei A. Gilep,  
Corresponding Member Sergei A. Usanov**

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

**PECULIARITIES OF INTERACTION OF AZOLE-CONTAINING DRUGS AND PESTICIDES  
WITH CYP2C9 POLYMORPHIC ISOFORMS**

**Abstract.** Azole-containing compounds are often co-administrated with different classes of medications, and are widely used as pesticides in agriculture. Besides the main action, azole-containing compounds can directly affect the human cytochrome P450 system, inhibiting the human CYP catalytic activity, and thereby leading to metabolism disturbances and the elimination of other drugs, causing the toxic effect or resulting in a complete absence of the effect of the drug used. In the context of polypharmacy, it is important to take into account the influence of the genetic polymorphism of CYP2C9 both on the metabolism of individual drugs and on drug-drug interactions. In this paper, a comprehensive comparative study was conducted to assess the binding of various pesticides and antifungal drugs to the active center of CYP2C9\*1, CYP2C9\*2, CYP2C9\*3. We have shown significant differences in the azole affinity to CYP2C9\*1, CYP2C9\*2, and CYP2C9\*3. The obtained findings allow us to predict drug-drug interactions, as well as changes in the metabolism of drugs in the presence of specific xenobiotics.

**Keywords:** CYP2C9, polymorphism, azole antifungal drugs, pesticides, inhibition

**For citation:** Haidukevich I. V., Sushko T. A., Tumilovich A. M., Gilep A. A., Usanov S. A. Peculiarities of interaction of azole-containing drugs and pesticides with CYP2C9 polymorphic isoforms. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 170–177 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-170-177

**Введение.** В настоящее время одновременное применение нескольких лекарственных средств (так называемая полифармация) является обычной медицинской практикой, однако при совместном назначении лекарственных средств необходимо учитывать нежелательные межлекарственные взаимодействия. Противогрибковые препараты азольного ряда являются одними из наиболее часто назначаемых лекарственных средств. Данный класс лекарственных средств включает в себя производные имидазола (например, кетоконазол, миконазол), триазолы (например, итраконазол, флуконазол), тиазолы (абафунгин). Противогрибковая активность данного класса веществ обусловлена ингибирующим действием на ланостерин-14 $\alpha$ -деметилазу (CYP51) – фермент, участвующий в биосинтезе эргостерола – главного компонента клеточной стенки грибов [1]. Ввиду межвидового структурного сходства цитохромов P450, азолы также могут взаимодействовать с цитохромами P450 человека, снижая их активность. Ингибирование каталитической активности цитохромов P450 человека азолсодержащими соединениями может замедлять метаболизм и выведение других лекарственных средств, вызывая токсический эффект или полное отсутствие эффекта применяемого лекарственного средства. Азолсодержащие пестициды и лекарственные средства могут также приводить к нарушению биосинтеза эндогенных соединений, изменяя метаболизм и приводя к токсическим эффектам.

Цитохром CYP2C9 является одним из важнейших представителей подсемейства CYP2C и участвует в биотрансформации более 100 лекарственных средств. В гене CYP2C9 выявлено 60 аллельных вариантов (<https://www.pharmvar.org/gene/CYP2C9>). В европейской популяции наиболее часто встречаемыми аллельными вариантами, влияющими на каталитическую активность данного фермента, являются CYP2C9\*2 (rs1799853) и CYP2C9\*3 (rs1057910) (рис. 1).

При совместном назначении лекарственных средств важно учитывать влияние генетического полиморфизма CYP2C9 на межлекарственные взаимодействия, однако на сегодняшний день проведено несколько исследований, в которых сравнивается влияние лишь некоторых азолсодержащих противогрибковых соединений на каталитическую активность полиморфных изоформ CYP2C9 [2–4].

В данной работе нами проведено комплексное сравнительное исследование по оценке взаимодействия различных пестицидов и противогрибковых лекарственных средств с активным центром CYP2C9\*1, CYP2C9\*2, CYP2C9\*3 человека.

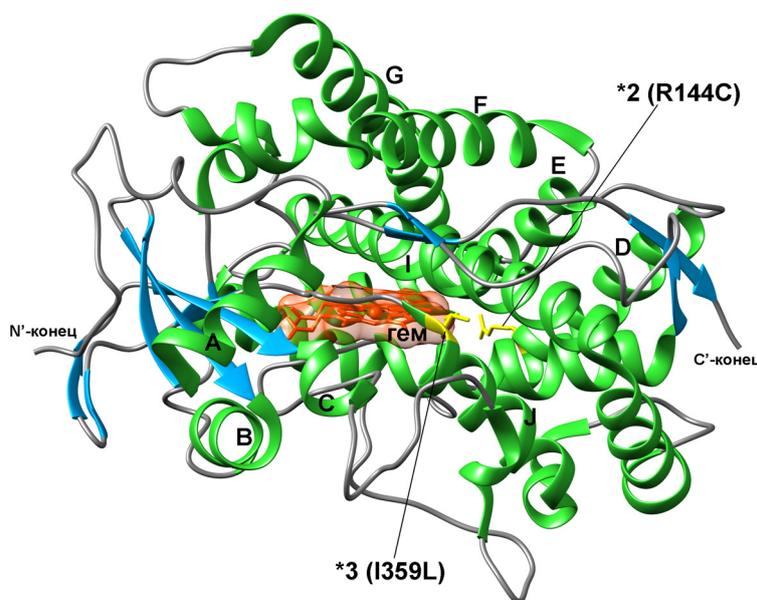


Рис. 1. Пространственная структура рекомбинантного транкированного CYP2C9\*1 (PDB ID: 5W0C). \*2 (R144C) и \*3 (I359L) обозначены аминокислотные замены, приводящие к образованию полиморфных изоформ CYP2C9\*2 и CYP2C9\*3 соответственно

Fig. 1. Spatial structure of recombinant truncated CYP2C9\*1 (PDB ID: 5W0C). \*2 (R144C) and \*3 (I359L) denote amino acid substitutions leading to the formation of polymorphic isoforms CYP2C9\*2 and CYP2C9\*3

**Материалы и методы исследования.** В работе использовались следующие реактивы: NADPH, трис-основание, ацетонитрил, метанол, хлорная кислота, изоцитрат натрия, изоцитратдегидрогеназа,  $\beta$ -меркаптоэтанол, персульфат аммония, TEMED, диклофенак, миконазол, флуконазол, клотримазол, эконазол, кетоконазол, тебуконазол, эпоксиназол, пенконазол, диниконазол, дифеноконазол, пропиконазол, ципроконазол, триадимефон (Sigma, США); **ледяная уксусная кислота**, NaOH (Диа М, Россия); глицерин, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (Acros organics, Германия).

**Рекомбинантные белки.** Клонирование, выделение и очистка рекомбинантных CYP2C9\*1, CYP2C9\*2 и CYP2C9\*3, использованных в работе, осуществлялись по описанной нами ранее методике [5].

**Спектрофотометрическое титрование.** Спектрофотометрическое титрование CYP2C9 и его полиморфных форм потенциальными ингибиторами из группы противогрибковых препаратов проводили при комнатной температуре в 50 мМ калий-фосфатном буфере (pH 7,4). Для титрования использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Каждая кювета содержала 1 мкМ белка. В опытную кювету добавляли раствор лиганда, в контрольную – равный объем растворителя. Однократно вносимый объем раствора лиганда (или растворителя) должен быть не более 3 % от общего объема раствора белка в кювете (1–3 мкл). Далее с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3000 записывали спектр поглощения в диапазоне длин волн 350–500 нм. Детектировали максимум поглощения в диапазоне длин волн 425–430 нм, а минимум поглощения – при 390–410 нм.

Константу диссоциации ( $K_d$ ) определяли с помощью программы Origin как параметр уравнения:

$$A = \Delta A_{\max} / (2E_i)((S + E_i + K_d) - ((S + E_i + K_d)^2 - (4SE_i))^{1/2}),$$

где  $S$  – концентрация лиганда;  $E_i$  – концентрация белка (цитохром P450);  $A$  – наблюдаемая величина поглощения;  $\Delta A_{\max}$  – максимальное изменение поглощения;  $K_d$  – константа диссоциации для комплекса белок–лиганд.

Структурные формулы тестируемых азол- и триазолсодержащих соединений, использованных в данной работе, представлены на рис. 2.

**Диклофенак-4-гидроксилирующая активность CYP2C9 и его полиморфных форм.** Определение диклофенак-4-гидроксилирующей активности CYP2C9 осуществляли в реконструированной *in vitro* системе, содержащей высокоочищенные рекомбинантные белки CYP2C9 (*H. sapience*) и CPR (NADPH-цитохром P450 редуктазу) (*R. norvegicus*), при 37 °С в 50 мМ трис-HCl буфере, содержащем 10 мМ MgCl<sub>2</sub>, pH 7,2. **Небольшие аликвоты концентрированных белковых препаратов CYP2C9 и CPR смешивали в соотношении 1 : 2 (0,5 мкМ CYP2C9 и 1 мкМ CPR), инкубировали** при комнатной температуре 5 мин. Субстрат диклофенак (Sigma) растворяли в этаноле, добавляли в реакционную смесь до конечной концентрации 100 мкМ и инкубировали на водяной бане 10 мин при 37 °С. Реакцию запускали добавлением NADPH-регенерирующей системы (0,25 мМ NADPH, 8 мМ изоцитрат натрия, 0,1 ед/мл изоцитрат-дегидрогеназы). Конечный объем реакционной смеси составлял 0,5 мл. Через 5 и 30 мин реакция гидроксилирования останавливалась путем добавления 4,5 мл хлористого метилена. Содержимое пробирок тщательно встряхивалось и центрифугировалось при 3000 об/мин 10 мин. Водную фазу аккуратно удаляли, а органическую фазу высушивали в струе аргона. Высушенные образцы перерастворяли в 50 мМ трис-HCl буфере, содержащем 10 мМ MgCl<sub>2</sub>, pH 7,2. Затем 100 мкл полученной смеси наносили на хроматографическую колонку Eclipse Plus C18 (4,6 × 250 мм; размер частиц 5 мкм; Agilent). ВЭЖХ проводили на хроматографе Agilent 1200 Series, оснащенном УФ-детектором на диодной матрице. Элюция колонки осуществлялась при скорости потока 1 мл/мин в условиях линейного градиента от мобильной фазы А (9 % ацетонитрила, 70 % метанола, 0,6 мМ хлорной кислоты, 21 % деионизированной воды) до мобильной фазы Б (100 % метанол). **Элюат анализировался при длине волны 280 нм.** Температура колонки составляла 37 °С [6].

Каталитическая активность рассчитывалась исходя из количества образованного в ходе реакции продукта (нмоль) в единицу времени (мин) на 1 нмоль цитохрома P450 и выражалась в мин<sup>-1</sup>. Активность определяли по формуле

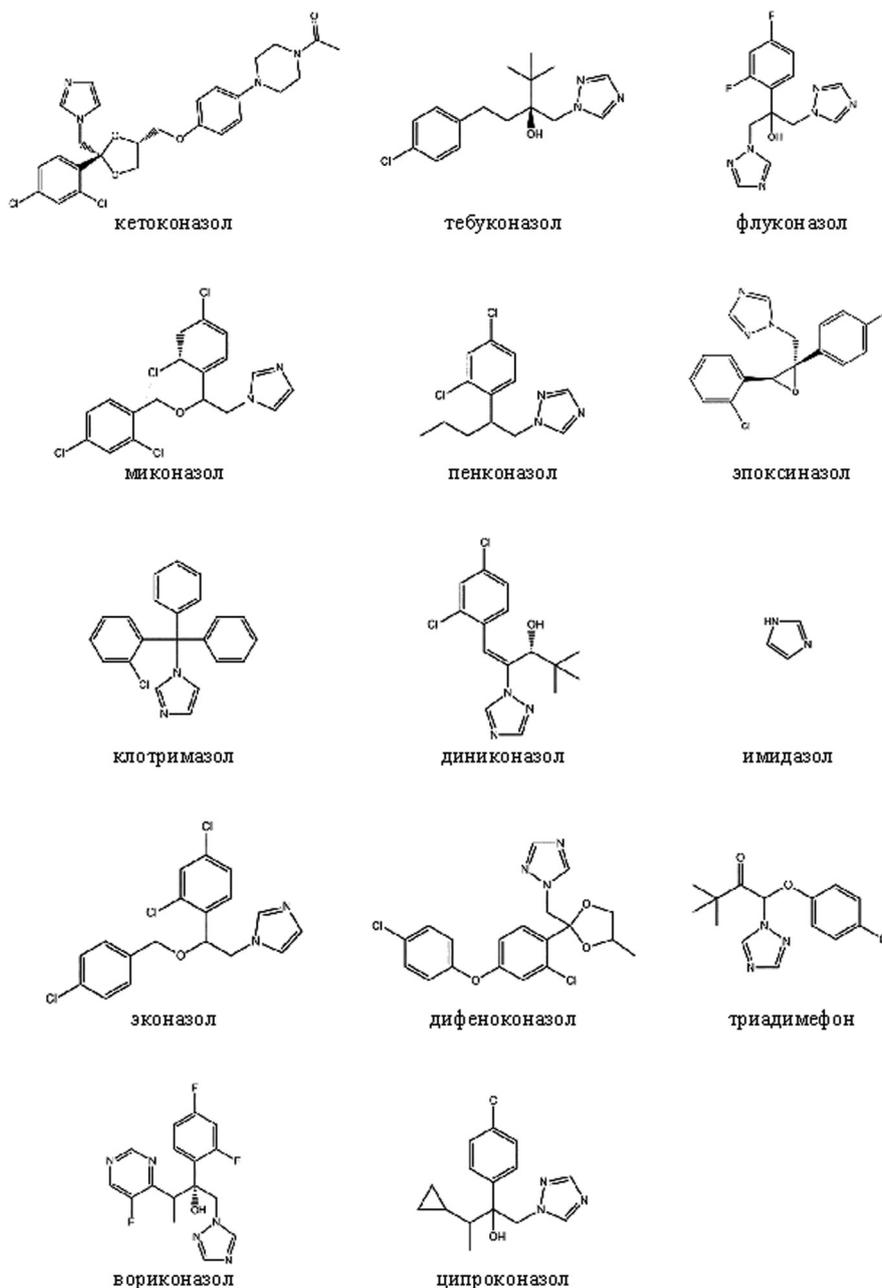


Рис. 2. Структурные формулы азол- и триазолсодержащих соединений, использованных при спектрофотометрическом титровании CYP2C9\*1, CYP2C9\*2, CYP2C9\*3

Fig. 2. Azole-containing ligands that were used for spectroscopic titration of CYP2C9\*1, CYP2C9\*2, CYP2C9\*3

$$a = k A_s c_s / A_p c_E t,$$

где  $k$  – поправочный множитель (в данном случае он равен 1, так как коэффициенты молярной экстинкции субстрата и продукта на длине волны детекции равны);  $A_s$  – площадь под хроматографическим пиком, соответствовавшим времени выхода субстрата;  $c_s$  – концентрация субстрата;  $A_p$  – площадь под хроматографическим пиком, соответствовавшим времени выхода продукта;  $c_E$  – концентрация фермента в реакционной смеси;  $t$  – время (минуты) с момента начала реакции до остановки.

**Результаты и их обсуждение.** Связывание азолсодержащего соединения с CYP2C9 приводит к замещению молекулы воды с дистальной стороны железа гема на атом азота, что приводит к возникновению спектральных изменений II типа (рис. 3).

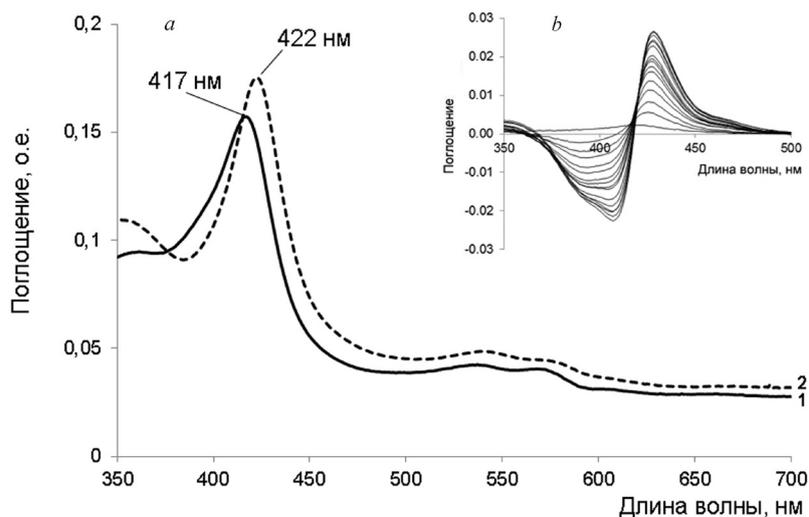


Рис. 3. Спектральные изменения, индуцируемые эконазолом в активном центре СУР2С9\*1: *a* – абсолютный спектр СУР2С9\*1 (1 – 1 мкМ белка в 50 мМ калий-фосфатном буфере; 2 – 1 мкМ белка в 50 мМ калий-фосфатном буфере при добавлении 40 мкМ эконазола); *b* – разностный спектр взаимодействия препарата рекомбинантного СУР2С9\*1 с эконазолом

Fig. 3. Spectral changes, induced in active center of CYP2C9\*1 by econazole: *a* – absolute spectra of CYP2C9\*1 (1 – 1 μM of protein in 50 mM potassium-phosphat buffer (pH 7.4); 2 – 1 μM of protein in 50 mM potassium-phosphat buffer pH 7.4 with addition of econazole); *b* – difference spectra of interaction of recombinant CYP2C9\*1 with econazole

Сравнение аффинности производных имидазола, наиболее часто используемых в медицинской практике, проводилось с использованием спектрофотометрического титрования. Значения  $K_d$ , полученные после обработки данных спектрофотометрического титрования, представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Параметры, характеризующие взаимодействие противогрибковых азолсодержащих лекарственных средств с полиморфными изоформами СУР2С9

Table 1. Parameters characterizing the interaction of antifungal azoles with allelic variants of recombinant human CYP2C9

| Азолсодержащее соединение<br>Azole-containing compound | СУР2С9*1               |                              | СУР2С9*2               |                              | СУР2С9*3               |                              |
|--|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
|  | $K_d \pm \sigma$ , мкМ | $\Delta A_{\max} \pm \sigma$ | $K_d \pm \sigma$ , мкМ | $\Delta A_{\max} \pm \sigma$ | $K_d \pm \sigma$ , мкМ | $\Delta A_{\max} \pm \sigma$ |
| Кетоконазол  | $0,135 \pm 0,021$      | $0,0125 \pm 0,0005$          | $0,25 \pm 0,01$        | $0,042 \pm 0,0025$           | $0,29 \pm 0,04$        | $0,025 \pm 0,001$            |
| Миконазол  | $0,205 \pm 0,063$      | $0,038 \pm 0,010$            | $0,27 \pm 0,10$        | $0,041 \pm 0,001$            | $0,58 \pm 0,03$        | $0,033 \pm 0,001$            |
| Клотримазол  | $0,33 \pm 0,07$        | $0,023 \pm 0,007$            | $0,23 \pm 0,08$        | $0,031 \pm 0,002$            | $0,315 \pm 0,004$      | $0,023 \pm 0,009$            |
| Эконазол   | $0,15 \pm 0,014$       | $0,035 \pm 0,001$            | $0,41 \pm 0,09$        | $0,04 \pm 0,002$             | $0,055 \pm 0,0075$     | $0,045 \pm 0,0017$           |
| Вориконазол  | $11,85 \pm 2,89$       | $0,01 \pm 0,0004$            | $2,9 \pm 0,5$          | $0,021 \pm 0,006$            | $1180 \pm 229,8$       | $0,013 \pm 0,001$            |
| Имидазол   | $142,81 \pm 6,18$      | $0,037 \pm 0,002$            | $65,98 \pm 28,53$      | $0,047 \pm 0,002$            | $88 \pm 5,65$          | $0,033$                      |
| Флуконазол   | –                      | –                            | –                      | –                            | –                      | –                            |

П р и м е ч а н и я:  $\sigma$  – стандартное отклонение;  $K_d$  – константа диссоциации комплекса лиганд–белок;  $\Delta A_{\max}$  – максимальное изменение поглощения.

Notes:  $\sigma$  – standard deviation;  $K_d$  – dissociation constant of the ligand–protein complex;  $\Delta A_{\max}$  – maximum absorption change.

Полученные данные свидетельствуют, что из семи исследованных веществ, кетоконазол, миконазол, клотримазол и эконазол очень прочно связываются со всеми тремя изоформами СУР2С9. Значение  $K_d$  для кетоконазола увеличивается в ряду СУР2С9\*1 > СУР2С9\*2 > СУР2С9\*3 ( $0,135 > 0,25 > 0,29$  мкМ). Для миконазола значение  $K_d$  в 2,8 раза выше в системе с изоформой СУР2С9\*3 по сравнению с диким типом СУР2С9\*1 ( $0,58 \pm 0,03$  против  $0,205 \pm 0,063$  мкМ соответственно). Мы не наблюдали значительных различий в аффинности клотримазола к СУР2С9\*1

и СУР2С9\*3 изоформам; аффинность клотримазола по отношению к СУР2С9\*2 оказалась слегка выше ( $K_d = 0,23 \pm 0,08$  мкМ), чем к СУР2С9\*1 ( $0,33 \pm 0,07$  мкМ). Эконазол продемонстрировал высокую аффинность ко всем трем изоформам СУР2С9. Особенно интересно, что наибольшую аффинность эконазол имеет к СУР2С9\*3 ( $K_d = 0,055 \pm 0,006$  мкМ) по сравнению с СУР2С9\*2 ( $K_d = 0,41 \pm 0,09$  мкМ) и СУР2С9\*1 ( $K_d = 0,15 \pm 0,014$  мкМ). Вориконазол имеет низкую аффинность к полиморфным изоформам СУР2С9 по сравнению с кетоконазолом, миконазолом, клотримазолом и эконазолом. Мы наблюдали 10-кратное снижение аффинности вориконазола к СУР2С9\*3 изоформе ( $K_d = 1180 \pm 229,8$  мкМ) по сравнению с диким типом СУР2С9 ( $11,85 \pm 2,89$  мкМ). Имидазол также характеризуется слабым связыванием с СУР2С9\*1, СУР2С9\*2 и СУР2С9\*3 ( $K_d = 142,81 \pm 6,18$ ;  $65,98 \pm 28,53$  и  $88,0 \pm 5,65$  мкМ соответственно).

При исследовании взаимодействия азолсодержащих пестицидов с полиморфными изоформами СУР2С9 в целом нами выявлена более низкая аффинность соединений данного класса к полиморфным изоформам СУР2С9 по сравнению с противогрибковыми лекарственными средствами (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Параметры, характеризующие взаимодействие пестицидов с изоформами СУР2С9

Table 2. Parameters characterizing the interaction of pesticides with allelic variants of recombinant human CYP2C9

| Пестицид<br>Pesticide | СУР2С9*1               |                              | СУР2С9*2               |                              | СУР2С9*3               |                              |
|-----------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
|                       | $K_d \pm \sigma$ , мкМ | $\Delta A_{\max} \pm \sigma$ | $K_d \pm \sigma$ , мкМ | $\Delta A_{\max} \pm \sigma$ | $K_d \pm \sigma$ , мкМ | $\Delta A_{\max} \pm \sigma$ |
| Тебуконазол           | $0,76 \pm 0,01$        | $0,014 \pm 0,00045$          | $0,66 \pm 0,02$        | $0,028 \pm 0,00018$          | $2,6 \pm 0,37$         | $0,026 \pm 0,00011$          |
| Пенконазол            | $2,3 \pm 0,5$          | $0,021 \pm 0,00092$          | $0,48 \pm 0,085$       | $0,033 \pm 0,0009$           | $3,7 \pm 0,5$          | $0,03 \pm 0,001$             |
| Диниконазол           | $1,79 \pm 0,6$         | $0,013 \pm 0,00086$          | $0,07 \pm 0,017$       | $0,034 \pm 0,00043$          | $2,3 \pm 0,69$         | $0,021 \pm 0,001$            |
| Дифеноконазол         | $0,19 \pm 0,06$        | $0,021 \pm 0,00077$          | $0,08 \pm 0,017$       | $0,034 \pm 0,00033$          | $1 \pm 0,16$           | $0,04 \pm 0,0015$            |
| Ципроконазол          | $1,85 \pm 0,23$        | $0,033 \pm 0,00071$          | $0,123 \pm 0,0099$     | $0,043 \pm 0,00023$          | $1 \pm 0,18$           | $0,05 \pm 0,0019$            |
| Триадимефон           | $10,3 \pm 2,4$         | $0,009 \pm 0,0006$           | $4,62 \pm 0,33$        | $0,024 \pm 0,00042$          | $8,2 \pm 1,7$          | $0,0099 \pm 0,00066$         |
| Эпоксиназол           | $18,4 \pm 2,3$         | $0,014 \pm 0,00037$          | $11 \pm 0,51$          | $0,023 \pm 0,00032$          | $15,3 \pm 1,22$        | $0,016 \pm 0,00057$          |

П р и м е ч а н и е:  $\sigma$  – стандартное отклонение;  $K_d$  – константа диссоциации комплекса лиганд–белок;  $\Delta A_{\max}$  – максимальное изменение поглощения.

Note:  $\sigma$  – standard deviation;  $K_d$  – dissociation constant of the ligand–protein complex;  $\Delta A_{\max}$  – maximum absorption change.

Тебуконазол демонстрирует относительно высокое сродство к изоформе СУР2С9\*1 ( $K_d = 0,76 \pm 0,01$  мкМ) и СУР2С9\*2 ( $K_d = 0,66 \pm 0,02$  мкМ). Мы также наблюдали 2,6-кратное увеличение  $K_d$  при связывании тебуконазола с СУР2С9\*3 ( $K_d = 2,6 \pm 0,37$  мкМ). Кроме того, нами выявлено, что пенконазол, диниконазол, дифеноконазол и ципроконазол характеризуются значительным повышением аффинности к СУР2С9\*2 по сравнению с СУР2С9\*1. Существенных различий между связывающей способностью СУР2С9\*1 и СУР2С9\*3 по отношению к пенконазолу, диниконазолу и ципроконазолу не наблюдалось, в отличие от дифеноконазола ( $K_d$  для связывания дифеноконазола с СУР2С9\*3 в 5 раз выше чем с СУР2С9\*1). Эпоксиназол и триадимефон обладают меньшей аффинностью к изоформам СУР2С9 по сравнению с остальными протестированными пестицидами. Для подтверждения данных спектрофотометрического титрования мы провели оценку влияния различных лигандов из числа азолсодержащих лекарственных средств (а именно эконазола, как наиболее аффинного, и вориконазола – как наименее аффинного лиганда) на диклофенак-4-гидроксилирующую активность полиморфных изоформ СУР2С9. Показано, что вориконазол в концентрации до 50 мкМ существенно не влияет на активность СУР2С9\*1, СУР2С9\*2 и СУР2С9\*3 (рис. 4).

Эти данные согласуются с относительно низкой аффинностью вориконазола к СУР2С9\*1, СУР2С9\*2 и СУР2С9\*3, которая была выявлена с помощью спектрофотометрического титрования (табл. 1).

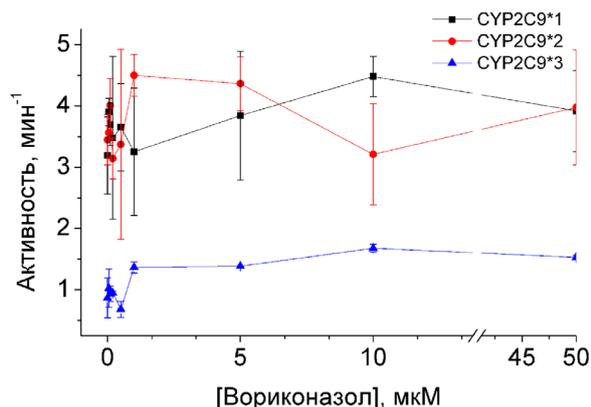


Рис. 4. График изменения диклофенак-4-гидроксилирующей активности полиморфных изоформ CYP2C9 при добавлении вориконазола в диапазоне концентраций 0,05–0,1–0,2–0,5–1–5–10–50 мкМ

Fig. 4. Diclofenac 4'-hydroxylation activity of CYP2C9\*1, CYP2C9\*2 and CYP2C9\*3 in the presence of voriconazole in concentration range 0,05–0,1–0,2–0,5–1–5–10–50  $\mu\text{M}$

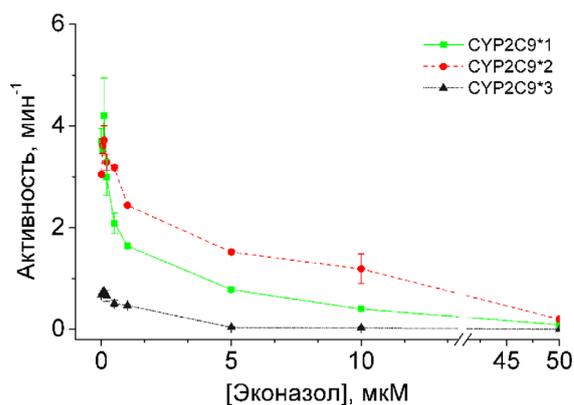


Рис. 5. График изменения диклофенак-4-гидроксилирующей активности полиморфных изоформ CYP2C9 при добавлении эконазола в диапазоне концентраций 0,05–0,1–0,2–0,5–1–5–10–50 мкМ

Fig. 5. Diclofenac 4'-hydroxylation activity of CYP2C9\*1, CYP2C9\*2 and CYP2C9\*3 in the presence of econazole in concentration range 0,05–0,1–0,2–0,5–1–5–10–50  $\mu\text{M}$

При добавлении в реакционную смесь эконазола наблюдается прямо пропорциональное увеличению концентрации эконазола ингибирование диклофенак-4-гидроксилирующей активности полиморфных изоформ CYP2C9 (рис. 5).

CYP2C9\*1 теряет 50 % своей каталитической активности при концентрации эконазола 0,5 мкМ; при концентрации эконазола 50 мкМ CYP2C9\*1 активен всего лишь на 2 %. В случае CYP2C9\*2 потеря 50 % активности наблюдается при концентрации эконазола 5 мкМ, что в 10 раз больше, чем у CYP2C9\*1. При 50 мкМ эконазола CYP2C9\*2 активен на 7 %. CYP2C9\*3 теряет 50 % активности при концентрации эконазола 2 мкМ. Дальнейшее увеличение концентрации эконазола приводит к полному ингибированию активности CYP2C9\*3. В результате проведенных экспериментов показано, что эконазол сильно ингибирует диклофенак-4-гидроксилирующую активность CYP2C9, а ингибирующий эффект наиболее выражен у изоформы CYP2C9\*3, что согласуется с данными спектрофотометрического титрования (табл. 1).

Таким образом, нами проведена комплексная сравнительная оценка взаимодействия пестицидов и лекарственных препаратов, относящихся к группе азолов и триазолов, с активным центром полиморфных вариантов CYP2C9 человека. Показано, что генетический полиморфизм значительно влияет на параметры связывания соединений данных классов с активным центром CYP2C9. Полученные данные важны для предсказания межлекарственного взаимодействия с учетом генетического профиля пациента.

### Список использованных источников

1. Heeres, J. Conazoles / J. Heeres, L. Meerpoel, P. Lewi // *Molecules*. – 2010. – Vol. 15, N 6. – P. 4129–4188. DOI: 10.3390/molecules15064129
2. Niwa, T. Effect of antifungal drugs on cytochrome P450 (CYP) 2C9, CYP2C19, and CYP3A4 activities in human liver microsomes / T. Niwa, T. Shiraga, A. Takagi // *Biol. Pharm. Bull.* – 2005. – Vol. 28, N 9. – P. 1805–1808. DOI: 10.1248/bpb.28.1805
3. Niwa, T. Substrate Specificity of Human Cytochrome P450 (CYP) 2C Subfamily and Effect of Azole Antifungal Agents on CYP2C8 / T. Niwa, Y. Imagawa // *J. Pharm. Pharm. Sci.* – 2016. – Vol. 19, N 4. – P. 423–429. DOI: 10.18433/j31s53
4. Niwa, T. The Effect of Genetic Polymorphism on the Inhibition of Azole Antifungal Agents Against CYP2C9-Mediated Metabolism / T. Niwa, T. Hata // *J. Pharm. Sci.* – 2016. – Vol. 105, N 3. – P. 1345–1348. DOI: 10.1016/j.xphs.2016.01.007
5. Crespi, C. L. Determination of CYP2C9-catalyzed diclofenac 4'-hydroxylation by high-performance liquid chromatography / C. L. Crespi, T. K. H. Chang, D. J. Waxman // *Cytochrome P450 Protocols. Methods in Molecular Biology* / eds. by I. R. Phillips, E. A. Shephard. – Totowa, NJ: Humana Press, 2006. – Vol. 320. – P. 109–114. DOI: 10.1385/1-59259-998-2:109
6. Клонирование, гетерологическая экспрессия, выделение и очистка рекомбинантных белков CYP2C9\*1, CYP2C9\*2 и CYP2C9\*3 человека / И. В. Гайдукевич [и др.] // *Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2012. – № 3. – С. 105–111.

## References

1. Heeres J., Meerpoel L., Lewi P. Conazoles. *Molecules*, 2010, vol. 15, no. 6, pp. 4129–4188. DOI: 10.3390/molecules15064129
2. Niwa T., Shiraga T., Takagi A. Effect of antifungal drugs on cytochrome P450 (CYP) 2C9, CYP2C19, and CYP3A4 activities in human liver microsomes. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 2005, vol. 28, no. 9, pp. 1805–1808. DOI: 10.1248/bpb.28.1805
3. Niwa T., Imagawa Y. Substrate Specificity of Human Cytochrome P450 (CYP) 2C Subfamily and Effect of Azole Antifungal Agents on CYP2C8. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2016, vol. 19, no. 4, pp. 423–429. DOI: 10.18433/j31s53
4. Niwa T., Hata T. The Effect of Genetic Polymorphism on the Inhibition of Azole Antifungal Agents Against CYP2C9-Mediated Metabolism. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, vol. 105, no. 3, pp. 1345–1348. DOI: 10.1016/j.xphs.2016.01.007
5. Crespi C. L., Chang T. K. H., Waxman D. J. Determination of CYP2C9-Catalyzed Diclofenac 4'-Hydroxylation by High-Performance Liquid Chromatography. Phillips I. R., Shephard E. A. (eds.) *Cytochrome P450 Protocols. Methods in Molecular Biology*. Totowa, NJ, Humana Press, 2006, vol. 320, pp. 109–114. DOI: 10.1385/1-59259-998-2:109
6. Haidukevich I. V., Gilep A. A., Cherksova T. S., Usanov S. A. Cloning, heterologous expression, isolation and purification of the cytochrome human CYP2C9\*1, CYP2C9\*2 and CYP2C9\* proteins. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series*, 2012, no. 3, pp. 105–111 (in Russian).

## Информация об авторах

*Гайдукевич Ирина Витальевна* – науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: haidukevich@iboch.bas-net.by.

*Сушко Татьяна Алексеевна* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь).

*Тумилович Анастасия Михайловна* – науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.tumi34@gmail.com.

*Гилеп Андрей Александрович* – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agilep@iboch.bas-net.by.

*Усанов Сергей Александрович* – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: usanov@iboch.bas-net.by.

## Information about the authors

*Haidukevich Irina Vitaljevna* – Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: haidukevich@iboch.bas-net.by.

*Sushko Tatyana Alekseevna* – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

*Tumilovich Anastasia Mikhailovna* – Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.tumi34@gmail.com.

*Gilep Andrei Aleksandrovich* – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agilep@iboch.bas-net.by.

*Usanov Sergei Aleksandrovich* – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usanov@iboch.bas-net.by.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 547.92

DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-178-184

Поступило в редакцию 14.02.2018

Received 14.02.2018

**А. Л. Гурский<sup>1</sup>, А. В. Барановский<sup>1</sup>, П. Драшар<sup>2</sup>, член-корреспондент В. Н. Жабинский<sup>1</sup>, академик В. А. Хрипач<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Университет химии и технологии, Прага, Чехия

### СИНТЕЗ КОНЬЮГАТА 24-ЭПИКАСТАСТЕРОНА С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ КРАСИТЕЛЕМ BODIPY

**Аннотация.** Для проведения исследований молекулярных событий с участием brassinosterоидов в живой клетке осуществлен синтез меченого флуоресцентным красителем BODIPY фитогормона 24-эпикастастерона. Отличительной особенностью полученного конъюгата является сохранение в его молекуле нативных функциональных группировок brassinosterоидов, ответственных за физиологические эффекты данного класса соединений, что призвано обеспечить его эффективное связывание с соответствующим рецептором. В качестве ключевой стадии химического синтеза использована реакция азид-алкинового [3 + 2]-циклоприсоединения стероидного азидо с содержащим ацетиленовый фрагмент BODIPY красителем.

**Ключевые слова:** brassinosterоиды, эпикастастерон, BODIPY, флуоресцентные конъюгаты, азид-алкиновое [3 + 2]-циклоприсоединение

**Для цитирования:** Синтез конъюгата 24-эпикастастерона с флуоресцентным красителем BODIPY / А. Л. Гурский [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 178–184. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-178-184

**Alaksiej L. Hurski<sup>1</sup>, Alexander V. Baranovsky<sup>1</sup>, Pavel Drasar<sup>2</sup>, Corresponding Member Vladimir N. Zhabinskii<sup>1</sup>, Academician Vladimir A. Khrpach<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>University of Chemistry and Technology, Praha, Czech Republic

### SYNTHESIS OF 24-EPICASTASTERONE CONJUGATE WITH FLUORESCENT DYE BODIPY

**Abstract.** To carry out studies of molecular events involving brassinosterоids in a living cell, the synthesis of the phytohormone 24-epicastasterone labeled with a fluorescent dye BODIPY was performed. A distinctive feature of the conjugate obtained is the preservation in its molecule of native functional groups of brassinosterоids responsible for the physiological effects of this class of compounds, which is intended to ensure its effective binding to the corresponding receptor. The reaction of azide-alkyne [3 + 2]-cycloaddition of steroid azide with an acetylene BODIPY-containing dye fragment was used as a key stage in chemical synthesis.

**Keywords:** brassinosterоids, epicastasterone, BODIPY, fluorescent conjugates, azide-alkyne [3 + 2]cycloaddition

**For citation:** Hurski A. L., Baranovsky A. V., Drasar P., Zhabinskii V. N., Khrpach V. A. Synthesis of 24-epicastasterone conjugate with fluorescent dye BODIPY. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 178–184 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-178-184

**Введение.** Флуоресцентная визуализация относится к числу наиболее динамично развивающихся методов современной молекулярной биологии [1]. Данный метод позволяет отслеживать динамику молекулярных событий *in vivo* как на уровне целого организма, так и на клеточном и субклеточном уровнях. Необходимым условием проведения таких исследований является наличие должным образом флуоресцентно-меченых биомолекул (флуоресцентных репортеров). Важное место среди практически значимых биологически активных веществ занимают соединения стероидной природы, включая стероидные гормоны растений – brassinosterоиды (БС) [2]. В литературе описан синтез ряда конъюгатов БС с флуоресцентными красителями [3–6], структуры некоторых из них приведены на рис. 1. Общим недостатком почти всех этих конъюгатов является то, что они получены путем ковалентного связывания флуорофора с одной или более функциональными группами стероидной молекулы.

Очевидно, что биологические свойства таких конъюгатов будут отличаться от свойств исходных БС, так как функциональные группы принимают непосредственное участие во взаимодей-

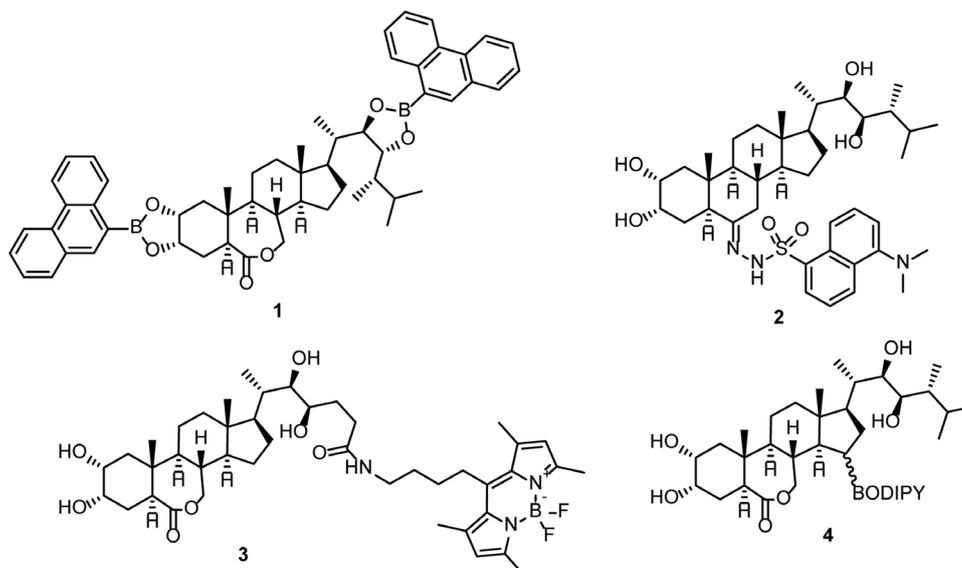


Рис. 1. Структуры конъюгатов brassinosterоидов с флуоресцентными метками 1–4

Fig. 1. Structures of conjugates of brassinosteroids with fluorescent labels 1–4

ствии с рецептором, обеспечивая формирование и передачу гормонального сигнала. В связи с этим основной целью настоящего исследования было создание конъюгатов БС с флуоресцентной меткой, у которых были бы сохранены все функциональные группировки, характерные для данного класса фитогормонов.

Второй проблемой, которая решалась в ходе выполнения настоящего исследования, был выбор флуоресцентной метки. Помимо подходящих флуоресцентных свойств, метка не должна оказывать существенного влияния на полярность, распределение заряда, размер и стереохимию конъюгата. Анализ литературы показал, что красители BODIPY (4,4-дифтор-4-бора-3а, 4а-диаза-5-индацен), интенсивно изучаемые в последние два десятилетия [7; 8], по сравнению с другими флуорофорами имеют ряд преимуществ, таких как высокий коэффициент экстинкции и квантовый выход флуоресценции, относительно длительные времена существования возбужденного состояния и малая зависимость флуоресцентных свойств от pH и полярности. Ранее нами осуществлен синтез конъюгата **3**, в котором BODIPY флуоресцентная метка присоединена к боковой цепи [6]. Хотя все функциональные группы БС в данном случае остались незатронутыми, блокирование важного для проявления биологической активности терминального фрагмента боковой цепи может препятствовать эффективному связыванию стероидной молекулы **3** с рецептором. В настоящей работе приводится синтез конъюгата **4**, в котором для связывания с флуоресцентным красителем используется С-15 атом углерода, удаленный как от функциональных группировок, так и от боковой цепи молекулы.

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе фирмы Bruker BioSpin AVANCE 500 (500 МГц) в дейтерохлороформе. Значения химических сдвигов даны относительно сигнала остаточного  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}}$  7,26). Масс-спектр регистрировали с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа Accela с масс-селективным детектором LCQ Fleet путем детектирования положительных ионов в режиме прямого ввода. Использованные в работе реактивы (*трет*-бутилдифенилсилилхлорид, 4-(диметиламино)пиридин, *N*-гидроксисукцинимид, 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид гидрохлорид, трис(3-гидроксипропилтриазолилметил)амин) приобретены у фирмы Sigma-Aldrich. Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Merck 60 F254. Очистку синтезируемых соединений проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле Merck 60 (0,063–0,2 мм).

**(22*R*,23*R*)-2α,3α,22,23-Тетраацетокси-15β-(4-гидроксibuтил)-5α-эргостан-6-он (11).** К раствору (22*R*,23*R*)-2α,3α,22,23-тетрагидрокси-15β-(4-гидроксibuтил)-5α-эргостан-6-она **9** (6 мг, 0,011 ммоль, получали из андростенолона **8** по методике [9]) в диметилформамиде (0,06 мл) прибавляли

*трет*-бутилдифенилсиллхлорид (3,6 мкл, 0,014 ммоль). Полученный раствор выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре, затем разбавляли водой (0,6 мл) и экстрагировали этилацетатом (2 × 1 мл). Объединенные органические экстракты сушили безводным сульфатом натрия, упаривали и тетраол **10** (8 мг, 96 %) использовали в следующей стадии без дополнительной очистки.

К раствору тетраола **10** (8 мг, 0,01 ммоль) в пиридине (100 мкл) прибавляли 4-(диметиламино)пиридин (10 мг, 0,081 ммоль) и уксусный ангидрид (50 мкл, 0,53 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч, затем упарили при пониженном давлении. Остаток растворяли в этилацетате (3 мл) и последовательно промывали водой, 5 %-ной соляной кислотой и насыщенным раствором бикарбоната натрия. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия и упаривали. Остаток растворяли в 0,5 М растворе тетрабутиламоний фторида в тетрагидрофуране (250 мкл, 0,125 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч, затем разбавляли этилацетатом. Органический слой промывали насыщенным раствором хлорида аммония и водой, сушили безводным сульфатом натрия и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Получали 4 мг (50 % в расчете на **9**) спирта **11** в виде масла. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 5,40–5,36 (м, 1H), 5,25 (д,  $J = 7,0$  Гц, 1H), 5,06 (дд,  $J = 6,5, 5,5$  Гц, 1H), 4,96 (ддд,  $J = 12,2, 4,3, 3,2$  Гц, 1H), 3,63 (т,  $J = 6,5$  Гц, 2H), 2,57 (дд,  $J = 12,5, 3,3$  Гц, 1H), 2,50–2,41 (м, 2H), 2,08 (с, 3H), 2,05 (с, 3H), 2,04 (с, 3H), 1,99 (с, 3H), 1,00 (д,  $J = 6,7$  Гц, 3H), 0,94 (д,  $J = 6,9$  Гц, 3H), 0,86 (д,  $J = 8,2$  Гц, 3H), 0,85 (с, 3H), 0,83 (д,  $J = 7,1$  Гц, 3H), 0,80 (с, 3H).

**(22R,23R)-2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,22,23**-Тетраацетокси-15 $\beta$ -(4-((метилсульфонил)окси)бутил)-5 $\alpha$ -эргостан-6-он (**12**). К охлажденному до  $-20$  °С раствору спирта **11** (4 мг, 0,0055 ммоль) и триэтиламина (3,2 мкл, 0,023 ммоль) в дихлорметане (100 мкл) прибавляли метансульфонилхлорид (1,6 мкл, 0,021 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 ч при комнатной температуре, затем прибавляли насыщенный раствор бикарбоната натрия (0,5 мл) и полученную двухфазную систему перемешивали в течение 30 мин. Водный слой экстрагировали метиленхлоридом (2 × 1 мл). Объединенные органические слои сушили безводным сульфатом натрия и упаривали. Получали 4 мг (90 %) мезилата **12** в виде масла. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 5,46–5,42 (м, 1H), 5,29 (д,  $J = 6,4$  Гц, 1H), 5,11 (дд,  $J = 6,4, 5,6$  Гц, 1H), 5,01 (ддд,  $J = 11,9, 4,4, 3,5$  Гц, 1H), 4,26 (т,  $J = 6,4$  Гц, 2H), 3,07 (с, 3H), 2,62 (дд,  $J = 12,2, 3,1$  Гц, 1H), 2,53–2,46 (м, 1H), 2,13 (с, 3H), 2,10 (с, 3H), 2,09 (с, 3H), 2,04 (с, 3H), 1,06 (д,  $J = 6,8$  Гц, 3H), 0,99 (д,  $J = 6,7$  Гц, 3H), 0,91 (д,  $J = 6,9$  Гц, 3H), 0,90 (с, 3H), 0,88 (д,  $J = 7,1$  Гц, 3H), 0,85 (с, 3H).

**(22R,23R)-2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,22,23**-Тетрагидрокси-15 $\beta$ -(4-азидобутил)-5 $\alpha$ -эргостан-6-он (**13**). К раствору мезилата (**12**) (3 мг, 0,0038 ммоль) в диметилформамиде (60 мкл) прибавили азид натрия (1 мг, 0,015 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 60 °С в течение 4 ч, затем разбавили водой (1 мл) и экстрагировали этилацетатом (2 × 2 мл). Органические слои высушили безводным сульфатом натрия и упарили. Остаток разбавили 5 %-ным раствором едкого калия в метаноле и смесь выдержали при 40 °С в течение 6 ч. Смесь разбавили водой и экстрагировали хлороформом. Экстракты сушили безводным сульфатом натрия и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью хлороформа с метанолом. Получали 1 мг (46 % из **12**) азида **13** в виде масла. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 4,11 (м, 1H), 3,82 (м, 1H), 3,76 (м, 1H), 3,70–3,67 (м, 1H), 3,46 (м, 1H), 3,31 (с, 2H), 1,04 (д,  $J = 6,5$  Гц, 3H), 0,98 (д,  $J = 6,9$  Гц, 3H), 0,93 (д,  $J = 6,7$  Гц, 3H), 0,93 (с, 3H), 0,91 (д,  $J = 6,7$  Гц, 3H), 0,85 (с, 3H).

**2,5**-Диоксопирролидин-1-ил дец-9-иноат (**16**). К раствору дец-9-иноевой кислоты **14** (119 мг, 0,71 ммоль), *N*-гидроксисукцинимид **15** (164 мг, 1,43 ммоль), 4-(диметиламино)пиридина (10 мг, 0,082 ммоль) и пиридина (60 мкл, 0,74 ммоль) в метиленхлориде прибавляли 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид гидрохлорид (143 мг, 0,75 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч, затем разбавляли метиленхлоридом (5 мл) и промывали водой (2 × 1 мл) и насыщенным раствором бикарбоната натрия (1 × 1 мл). Органический слой сушили безводным сульфатом натрия и упаривали. Получали 129 мг (68 %) сукцинимидного эфира **16** в виде масла. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 2,96–2,81 (м, 4H), 2,65 (т,  $J = 7,5$  Гц, 2H), 2,27–2,20 (м, 2H), 2,01–1,96 (м, 1H), 1,80 (дт,  $J = 15,1, 7,5$  Гц, 2H), 1,62–1,53 (м, 2H), 1,51–1,33 (м, 6H).

***N*-(4-(4,4-Дифтор-1,3,5,7-тетраметил-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)бутил)дец-9-иннамид (18).** К раствору (4,4-дифтор-1,3,5,7-тетраметил-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)бутиламина **17** (5 мг, 0,015 ммоль, получен по методике [6]) и триэтиламина (2,1 мкл, 0,015 ммоль) в тетрагидрофуране (200 мкл) прибавляли раствор сукцинимидного эфира **16** (5 мг, 0,019 ммоль) в тетрагидрофуране (100 мкл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч, затем растворитель упаривали и остаток наносили на колонку с силикагелем (элюент: этилацетат – петролейный эфир). Выделяли 5 мг (68 %) алкинового красителя **18** в виде масла. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 6,05 (с, 2H), 5,47 (уш. с, 1H), 3,29 (м, 2H), 3,04–2,91 (м, 2H), 2,51 (с, 6H), 2,40 (с, 6H), 2,21–2,11 (м, 4H), 1,93 (т,  $J = 2,6$  Гц, 1H), 1,74–1,23 (м, 16H).

**Конъюгат 19.** К раствору азида **13** (0,7 мг, 1,3 мкмоль) и алкинового красителя **18** (1,2 мг, 2,6 мкмоль) в *трет*-бутиловом спирте (200 мкл) в атмосфере аргона прибавляли последовательно по 10 мкл растворов трис(3-гидроксипропилтриазолилметил)амин (1 мг в 0,5 мл воды), аскорбата натрия (8 мг в 1 мл воды) и сульфата меди (1 мг в 1 мл воды). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем упаривали в вакууме и остаток наносили на колонку с силикагелем (элюент: хлороформ – метанол). Получали 0,8 мг (62 %) конъюгата **19** в виде масла. Масс-спектр ( $m/z$ ): 1031,8  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

**Результаты и их обсуждение.** Синтез целевого конъюгата предполагал на одной из стадий объединение стероидного фрагмента с флуоресцентным красителем. Для достижения данной цели нами предложена катализируемая производными одновалентной меди реакция азид-алкинового [3 + 2]-циклоприсоединения (рис. 2). Особенностью этой так называемой клик-реакции является возможность ее проведения в очень мягких условиях (комнатная температура) в водных растворителях с образованием с высоким выходом только 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов **7** [10].

В качестве исходного соединения для синтеза азид-содержащего стероидного фрагмента **13** (рис. 3) нами использован пентаол **9**, полученный из андростенолона **8** [9]. Перед проведением реакций по первичной гидроксильной группе соединения **9** оставшиеся 4 вторичных гидроксила должны были должным образом быть защищены. Задача была выполнена путем первоначальной реакции пентаола **9** с объемным силилильным реагентом – *трет*-бутилдифенилсилилхлоридом. Силилирование протекало исключительно по стерически менее затрудненной первичной гидроксильной группе с образованием силилового эфира **10**. Ацетилирование соединения **10** с последующим снятием силильной защитной группировки дало спирт **11**. Его мезилирование, обработка мезилата **12** азидом натрия и снятие ацетатных защитных группировок привели к стероидному азиду **13**.

Синтез флуоресцентного красителя с ацетиленовым фрагментом был начат с получения активированного сукцинимидного эфира **16** (рис. 4). В качестве реагента для активации карбоксильной группы дециновой кислоты **14** использован водорастворимый 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид гидрохлорид (EDC), одним из достоинств которого в сравнении с обычно используемым для этих целей дицилогексилкарбодиимидом является возможность отделения избытка реагента и продуктов его трансформации путем обычной промывки водой органических экстрактов. Реакция связывания эфира **16** с первичным амином протекала с формированием амидной связи и образованием соединения **18**. Первоначальные попытки проведения его циклоприсоединения со стероидным азидом **13** не привели к успеху: из реакционной смеси были выделены только исходные соединения. Известно, что азид-алкиновое [3 + 2]-циклоприсоединение ускоряется в присутствии политриазолов, выступающих в роли лигандов, стабилизирующих медь в степени окисления +1 [11]. Проведение реакции азида **13** с ацетиленом **18**

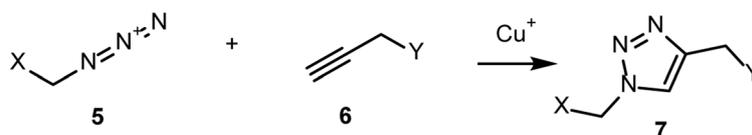
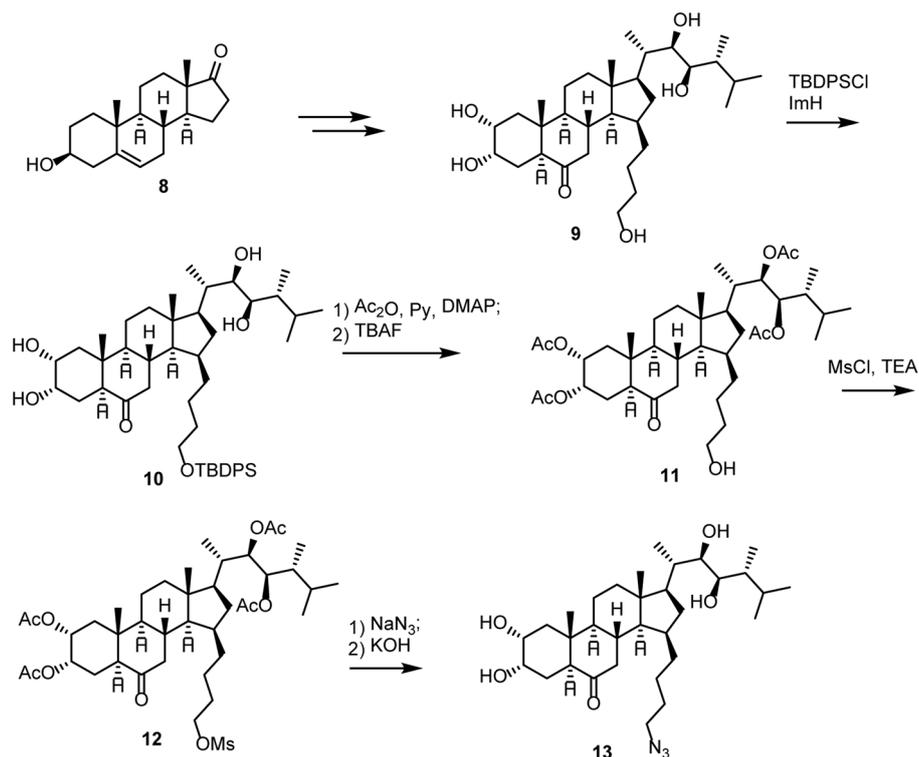
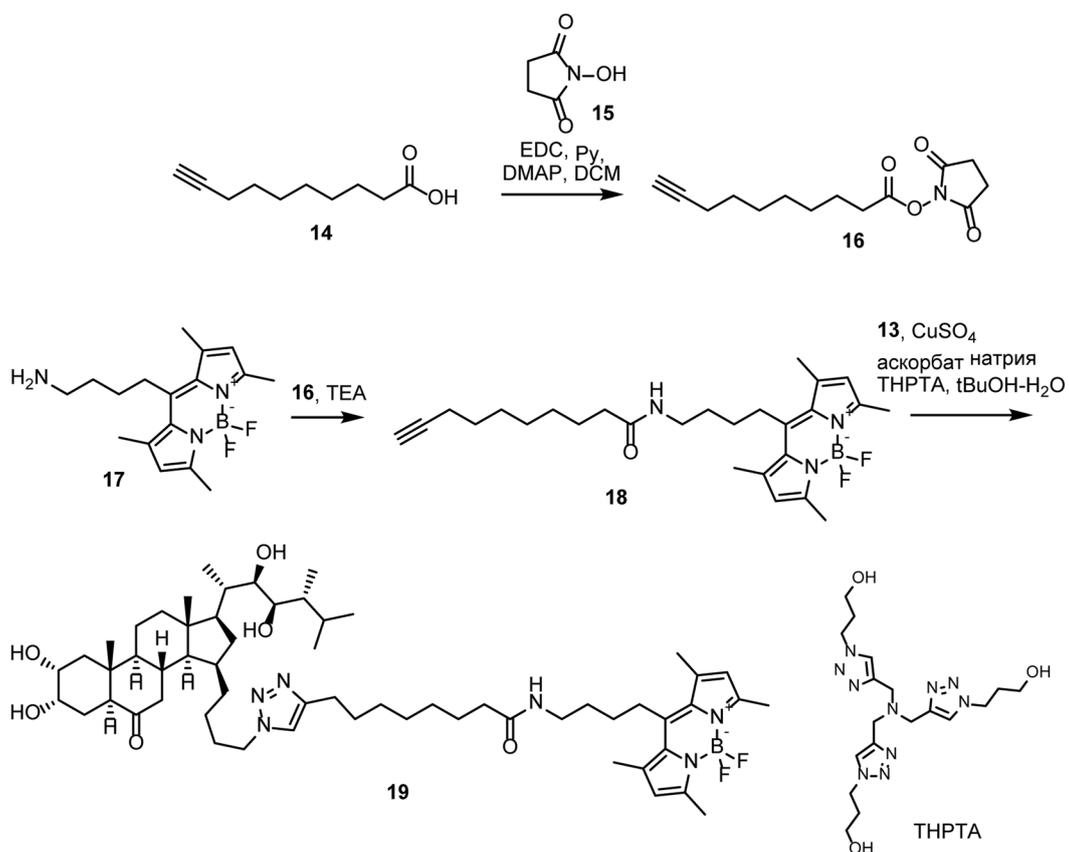


Рис. 2. Клик-реакция азид-алкинового [3 + 2]-циклоприсоединения

Fig. 2. The azide-alkyne [3 + 2]-cycloaddition click reaction

Рис. 3. Синтез стероидного азида **13**Fig. 3. Synthesis of steroidal azide **13**Рис. 4. Синтез конъюгата **19**Fig. 4. Synthesis of conjugate **19**

в присутствии одного из таких реагентов – трис(3-гидроксипропилтриазолилметил)амин (ТНРТА) [12] привело к образованию целевого продукта **19**.

Полученное производное **19** является конъюгатом флуоресцентного красителя BODIPY и природного брассиностероида эпикастастерона и предназначено для визуализации событий с участием данных фитогормонов в живых клетках. При этом структурные особенности соединения **19**, включая достаточно длинный линкер для связывания стероидного фрагмента с красителем, а также сохранение интактными всех характерных для брассиностероидов функциональных группировок и терминального фрагмента боковой цепи стероидной молекулы позволяют рассчитывать на его эффективное связывание с брассиностероидным рецептором.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X16MC-005).

**Acknowledgement.** The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Agreement no. X16MC-005).

### Список использованных источников

1. Kuchmiy, A. A. Methods for *in vivo* molecular imaging / A. A. Kuchmiy, G. A. Efimov, S. A. Nedospasov // *Biochemistry (Moscow)*. – 2012. – Vol. 77, N 12. – P. 1339–1353. DOI: 10.1134/s0006297912120012
2. Khripach, V. A. Brassinosteroids. A New Class of Plant Hormones / V. A. Khripach, V. N. Zhabinskii, A. de Groot. – San Diego: Academic Press, 1999. – 456 p.
3. High-performance liquid chromatography of brassinosteroids in plants with derivatization using 9-phenanthreneboronic acid / K. Gamoh [et al.] // *J. Chromatogr.* – 1989. – Vol. 469. – P. 424–428. DOI: 10.1016/s0021-9673(01)96481-7
4. Solution electronic spectra of brassinosteroid and a synthesized conjugate of a steroid and a fluorescent label / N. A. Borisevich [et al.] // *J. Appl. Spectroscopy*. – 2008. – Vol. 75, N 1. – P. 75–79. DOI: 10.1007/s10812-008-9009-6
5. Synthesis and spectral and luminescence properties of new conjugates of brassinosteroids for immunofluorescence analysis / T. F. Raichenok [et al.] // *Chem. Nat. Compd.* – 2012. – Vol. 48, N 2. – P. 267–271. DOI: 10.1007/s10600-012-0218-0
6. Brassinosteroid-BODIPY conjugates: design, synthesis, and properties / M. Malachowska-Ugarte [et al.] // *Steroids*. – 2015. – Vol. 102. – P. 53–59. DOI: 10.1016/j.steroids.2015.07.002
7. Ulrich, G. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed / G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, N 7. – P. 1184–1201. DOI: 10.1002/anie.200702070
8. Osati, S. BODIPY-steroid conjugates: Syntheses and biological applications / S. Osati, H. Ali, J. E. Van Lier // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2016. – Vol. 20, N 1–4. – P. 61–75. DOI: 10.1142/s1088424616300019
9. Baranovskii, A. V. Synthesis and growth-stimulating activity of 15 $\beta$ -substituted brassinosteroids / A. V. Baranovskii, M. P. Popova, V. A. Khripach // *Chem. Nat. Compd.* – 2015. – Vol. 51, N 2. – P. 289–295. DOI: 10.1007/s10600-015-1263-2
10. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective «ligation» of azides and terminal alkynes / V. V. Rostovtsev [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41, N 14. – P. 2596–2599. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14%3C2596::aid-anie2596%3E3.0.co;2-4
11. Polytriazoles as copper(I)-stabilizing ligands in catalysis / T. R. Chan [et al.] // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6, N 17. – P. 2853–2855. DOI: 10.1021/ol0493094
12. Michaels, H. A. Ligand-assisted, copper(II) acetate-accelerated azide-alkyne cycloaddition / H. A. Michaels, L. Zhu // *Chem. Asian J.* – 2011. – Vol. 6, N 10. – P. 2825–2834. DOI: 10.1002/asia.201100426

### References

1. Kuchmiy A. A., Efimov G. A., Nedospasov S. A. Methods for *in vivo* molecular imaging. *Biochemistry (Moscow)*, 2012, vol. 77, no. 12, pp. 1339–1353. DOI: 10.1134/s0006297912120012
2. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., de Groot A. *Brassinosteroids. A New Class of Plant Hormones*. San Diego, Academic Press, 1999. 456 p.
3. Gamoh K., Omote K., Okamoto N., Takatsuto S. High-performance liquid chromatography of brassinosteroids in plants with derivatization using 9-phenanthreneboronic acid. *Journal of Chromatography*, 1989, vol. 469, pp. 424–428. DOI: 10.1016/s0021-9673(01)96481-7
4. Borisevich N. A., Raichenok T. F., Khripach V. A., Zhabinskii V. N., Ivanova G. V. Solution electronic spectra of brassinosteroid and a synthesized conjugate of a steroid and a fluorescent label. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 75, no. 1, pp. 75–79. DOI: 10.1007/s10812-008-9009-6
5. Raichenok T. F., Litvinovskaya R. P., Zhabinskii V. N., Raiman M. E., Kurtikova A. L., Minin P. S. Synthesis and spectral and luminescence properties of new conjugates of brassinosteroids for immunofluorescence analysis. *Chemistry of Natural Compounds*, 2012, vol. 48, no. 2, pp. 267–271. DOI: 10.1007/s10600-012-0218-0
6. Malachowska-Ugarte M., Sperduto C., Ermolovich Y. V., Sauchuk A. L., Jurásek M., Litvinovskaya R. P., Straltsova D., Smolich I., Zhabinskii V. N., Drašar P., Demidchik V., Khripach V. A. Brassinosteroid-BODIPY conjugates: design, synthesis, and properties. *Steroids*, 2015, vol. 102, pp. 53–59. DOI: 10.1016/j.steroids.2015.07.002
7. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, vol. 47, no. 7, pp. 1184–1201. DOI: 10.1002/anie.200702070

8. Osati S., Ali H., Van Lier J. E. BODIPY-steroid conjugates: Syntheses and biological applications. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2016, vol. 20, no. 1–4, pp. 61–75. DOI: 10.1142/s1088424616300019
9. Baranovskii A. V., Popova M. P., Khripach V. A. Synthesis and growth-stimulating activity of 15 $\beta$ -substituted brassinosteroids. *Chemistry of Natural Compounds*, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 289–295. DOI: 10.1007/s10600-015-1263-2
10. Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B. A stepwise huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective «ligation» of azides and terminal alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, vol. 41, no. 14, pp. 2596–2599. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14%3C2596::aid-anie2596%3E3.0.co;2-4
11. Chan T. R., Hilgraf R., Sharpless K. B., Fokin V. V. Polytriazoles as copper(I)-stabilizing ligands in catalysis. *Organic Letters*, 2004, vol. 6, no. 17, pp. 2853–2855. DOI: 10.1021/ol0493094
12. Michaels H. A., Zhu L. Ligand-assisted, copper(II) acetate-accelerated azide-alkyne cycloaddition. *Chemistry – an Asian Journal*, 2011, vol. 6, no. 10, pp. 2825–2834. DOI: 10.1002/asia.201100426

### Информация об авторах

*Гурский Алексей Леонидович* – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ahurski@iboch.by.

*Барановский Александр Вячеславович* – д-р хим. наук, заведующий лабораторией. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: baranovsky@iboch.by.

*Драшар Павел* – профессор. Университет химии и технологии (Technicka 5, CZ-166 28 Praha 6, Czech Republic). E-mail: Pavel.Drasar@vscht.cz.

*Жабинский Владимир Николаевич* – член-корреспондент, д-р хим. наук, доцент, гл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vz@iboch.by.

*Хрипач Владимир Александрович* – академик, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: khripach@iboch.by.

### Information about the authors

*Hurski Alaksiej Leanidavich* – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahurski@iboch.by.

*Baranovsky Alexander Vyacheslavovich* – D. Sc. (Chemistry), Head of Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: baranovsky@iboch.by.

*Drasar Pavel* – full professor of organic chemistry. University of Chemistry and Technology (Technicka 5, CZ-166 28 Praha 6, Czech Republic). E-mail: Pavel.Drasar@vscht.cz.

*Zhabinskii Vladimir Nikolayevich* – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Assistant Professor, Chief researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vz@iboch.by.

*Khripach Vladimir Aleksandrovich* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khripach@iboch.by.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

UDC 542.67: 539.217.1

DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-185-192

Received 20.11.2017

Поступило в редакцию 20.11.2017

Academician A. V. Bilyukevich<sup>1</sup>, T. V. Plisko<sup>1</sup>, A. S. Liubimova<sup>1</sup>,  
A. V. Penkova<sup>2</sup>, M. E. Dmitrenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus,*

<sup>2</sup>*Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation*

## FULLERENOL-POLYAMIDE THIN FILM COMPOSITE HOLLOW FIBER MEMBRANES FOR LOW MOLECULAR WEIGHT CUT-OFF ULTRAFILTRATION

**Abstract.** Fullereneol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> was incorporated into a polyamide (PA) selective layer to develop novel thin film nanocomposite (TFN) hollow fiber membranes for low molecular weight cut-off ultrafiltration. TFN membranes were fabricated using the interfacial polycondensation technique by alternately pumping a fullereneol dispersion into the triethylenetetramine (TETA) aqueous solution and the isophthaloyl chloride solution into hexane through polysulfone hollow fiber membranes. The contact angle of the skin layer was found to decrease sharply from 34 to 21° when the concentration of fullereneol increases up to 0.5 wt. % in the TETA aqueous solution. Antifouling properties of the PA/fullereneol membranes were found to be superior to the initial membrane. The maximum fouling recovery ratio was observed for the TFN membrane with 0.3–0.75 wt. % of fullereneol in the TETA aqueous solution.

**Keywords:** hollow fiber membrane, thin film nanocomposite membrane, fullereneol, interfacial polymerization, fouling

**For citation:** Bilyukevich A. V., Plisko T. V., Liubimova A. S., Penkova A. V., Dmitrenko M. E. Fullereneol-polyamide thin film composite hollow fiber membranes for low molecular weight cut-off ultrafiltration. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 185–192. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-185-192

Академик А. В. Бильдюкевич<sup>1</sup>, Т. В. Плиско<sup>1</sup>, Е. С. Любимова<sup>1</sup>, А. В. Пенькова<sup>2</sup>, М. Е. Дмитренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация*

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКОПЛОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ С НИЗКИМ НОМИНАЛЬНЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ ПРЕДЕЛОМ ОТСЕЧЕНИЯ

**Аннотация.** Тонкопленочные композиционные мембраны (ТКМ) для ультрафильтрации с низким номинальным молекулярно-массовым пределом отсека были получены при введении добавок фуллеренола C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> в селективный полиамидный (ПА) слой, сформированный методом межфазной поликонденсации при использовании в качестве подложки полволоконной ультрафильтрационной мембраны на основе полисульфона. Межфазную поликонденсацию с образованием тонкого полиамидного слоя проводили при последовательной фильтрации раствора триэтилентетрамина (ТЭТА) в воде и раствора изофталойлхлорида в гексане через полволоконную мембрану. При увеличении концентрации фуллеренола в водном растворе ТЭТА угол смачивания селективного слоя уменьшается с 34 до 21°. Показано, что устойчивость к засорению ТКМ ПА/фуллеренол выше, чем исходной немодифицированной мембраны. Мембраны, полученные с использованием 0,3–0,75 % дисперсий фуллеренола в растворе ТЭТА, характеризовались максимальным значением восстановления потока после фильтрации раствора лизоцима.

**Ключевые слова:** полволоконная мембрана, тонкопленочная композиционная мембрана, фуллеренол, межфазная поликонденсация, засорение мембран

**Для цитирования:** Получение и свойства тонкопленочных композиционных полволоконных мембран для ультрафильтрации с низким номинальным молекулярно-массовым пределом отсека / А. В. Бильдюкевич [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 185–192. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-185-192

**Introduction.** Thin film composite membranes (TFC) are the most frequently used membranes for reverse osmosis (RO), forward osmosis (FO) and nanofiltration (NF). TFC membrane typically consists of a dense, amorphous and very thin (<0.2 μm) active polymer layer formed on the porous support [1]. Most TFC are composite membranes with skin barrier layer prepared from polyamide (PA) which is created by the interfacial polymerization (IP) between two reactive monomers on the top of a porous sup-

port membrane [2]. Besides the trade-off between permeation and rejection the main shortcoming of operating TFC is membrane fouling which may involve pore blocking, plugging and clogging, chemical degradation, cake and film formation on the membrane surface caused by microorganisms, organic matter and inorganic material. The result is always a reduction of the membrane performances in terms of permeability, selectivity and longevity [3].

Nowadays, the main challenge in designing TFC membranes is increasing the membrane fouling resistance without sacrificing membrane performance. In order to avoid the fouling of TFC membranes, chlorine is commonly used as a disinfectant, however this may lead to several harmful side products due to the degradation of the polyamide skin layer [4]. The most effective approaches to increase the fouling resistance of TFC membranes is to improve the hydrophilicity and charge properties of membrane skin layer, to change surface roughness, and to utilize steric repulsion effects [5].

Modification of TFC by using nanoparticles is a novel approach in design of low-fouling membranes yielding in fabrication of thin film nanocomposite membranes (TFN). The advantages of this modification technique include the possibility to incorporate nanoparticles directly into the thin skin layer without altering the existing procedure of TFC membrane production by IP technique and the opportunity of varying type of nanofiller in terms of nature, dimensions, porosity, charge and tailored functionalities [5; 6]. The significant effect of nanoparticle incorporation on the degree of cross-linking, thickness and structure of a skin PA layer as well as on its hydrophilicity, surface roughness and charge has been reported [7; 8]. To enhance antifouling resistance of TFC membranes in terms of scaling resistance and biofouling resistance in RO, FO and NF silver [4], silica, titania and zinc oxide [9] nanoparticles, halloysite nanotubes [10], graphene oxide, clay nanosheets and oxidized multiwalled carbon nanotubes [11] were incorporated into the PA layer.

In this study a novel highly hydrophilic nanofiller -fullerenol  $C_{60}(OH)_{22-24}$ - to enhance antifouling resistance of TFC PA membranes is proposed. The main objective of this study was the enhancement of antifouling performance of hollow fiber thin film composite membranes by introduction of fullerenol into the PA skin layer. The novelty of this work is that for the first time fullerenol was used for the modification of PA TFC membranes and the effect of fullerenol concentration in the triethylenetetramine aqueous solution on the structure, performance and antifouling resistance as well as, hydrophilic/hydrophobic balance of the skin layer was studied. However, to the best of our knowledge, no study on the incorporation of fullerenol into the thin PA layer of TFC membranes has been reported yet.

**Experimental.** Polysulfone (PSF) hollow fiber membrane was prepared in the Institute of Physical Organic Chemistry of the NAS of Belarus using a lab-scale spinning line which described in detail in [12]. The characteristics of PSF hollow fiber membranes (PS-100) are presented in Table 1. Polyvinylpyrrolidone PVP K-15 ( $M_n = 1 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}$ ) (Fluka) and PVP K-30 ( $M_n = 4 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}$ ) were used as organic reference solutes for UF experiments. Lysozyme from chicken egg white ( $M_w = 14.3 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}$ , isoelectric point of pH 11.35) (Sigma-Aldrich) was used as a foulant in the experiments on assessment of antifouling performance.

Table 1. Characteristics and performance of the PSF hollow fiber membrane

| Membrane characteristics   | PS-100     | PSF-PA     |
|--|------------|------------|
| Inner diameter, mm   | 1.0        | 1.0        |
| Outer diameter, mm   | 1.5        | 1.5        |
| Water flux at $P = 0.1 \text{ MPa}$ , $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ | 330        | 46         |
| Rejection (PVP K-15), %  | 15         | 82         |
| Rejection (PVP K-30), %  | 52         | >99        |
| Contact angle, °   | $45 \pm 2$ | $34 \pm 2$ |

To modify the hollow fiber membranes by interfacial polycondensation (IP) technique the following reagents were used: triethylenetetramine (TETA,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), isophthaloyl chloride (IPC,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich). For the preparation of TETA solutions deionized water (Milli-Que, Millipore) was used; as an organic solvent for IPC, hexane ( $\geq 99\%$ , Kriohrom) was used.

Thin film composite membranes (TFC) were prepared via formation of the ultrathin polyamide (PA) layer by interfacial polymerization (IP) technique on the surface of the skin layer (inside the lumen of hollow fiber membranes). A technique and laboratory equipment for the modification of hollow fiber «inside-out» filtration mode membranes by the IP method have been developed previously [13].

Formation of the thin PA layer was shown not to change membrane dimensions compared to the initial PS-100 membrane (Table 1). It was shown that pure water flux (PWF) and rejection coefficient ( $R$ ) are significantly affected by the formation of the additional PA skin layer. Pure water flux was found to decrease from  $330 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  to  $46 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  as well as PVP K-15 and PVP K-30 rejection coefficients were found to increase from 15 to 82 % and from 52 to >99 % respectively (Table 1). The membrane modification by IP technique was revealed to yield in the decreasing the contact angle of the skin layer by  $11^\circ$  due to the formation of hydrophilic PA skin layer on the inner surface of UF membrane (Table 1).

TFN membranes were prepared by incorporation of fullerene into the PA skin layer of TFC membranes. To produce TFN membranes fullerene was dispersed in 0.3 wt. % TETA aqueous solution by sonication in ultrasonication bath for 180 min (Figure 1). Composition, fullerene loading and abbreviations of the prepared TFN membranes are presented in the Table 2.

Average particle size and particle size distribution in 0.5 wt. % fullerene dispersion in 0.3 wt. % TETA aqueous solution were determined by dynamic light scattering (DLS) (Zetasizer Nano, Malvern, UK).

Membrane performance was estimated at an average transmembrane pressure of 1.0 bar. For individual hollow fiber membranes, the flux [ $J$ ,  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ] was measured using a custom made filtration system operating in the cross-flow mode described in [12]. Pure water flux ( $J_0$ ) and solute rejection coefficient ( $R$ ) were calculated according to [12].

Membrane rejection was assessed using  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  aqueous solution of PVP K-15 and PVP K-30 as a model solution. PVP concentration was measured using an LIR-2 interferometer (Zagorsk Optical and Mechanical Plant, Russia).

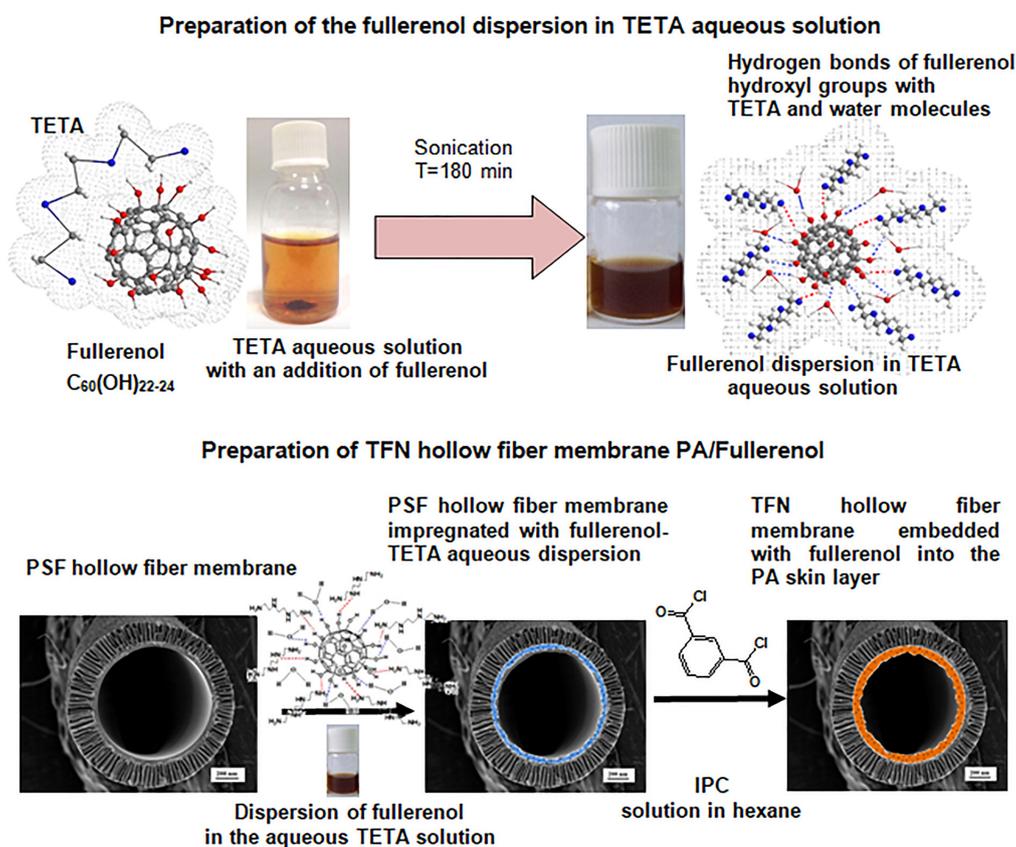


Fig. 1. Schematical representation of the preparation of TFN hollow fiber membranes embedded with fullerene in the PA skin layer

Table 2. Composition, performance and contact angle of the TFC and TFN membranes

| Sample abbreviation | Concentration of fullereneol in aqueous phase, mass. % | PWF, L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> | R (PVP K-15), % | R (lysozyme), % | Contact angle, ° |
|---------------------|--|---|-----------------|-----------------|------------------|
| PSF-PA              | 0  | 46                                      | 82              | 69              | 34 ± 2           |
| F-0.05              | 0.05   | 42                                      | 83              | 69              | 32 ± 2           |
| F-0.1               | 0.10   | 42                                      | 82              | 68              | 30 ± 2           |
| F-0.3               | 0.30   | 33                                      | 88              | 71              | 24 ± 2           |
| F-0.5               | 0.50   | 36                                      | 88              | 71              | 22 ± 2           |
| F-0.75              | 0.75   | 35                                      | 88              | 72              | 21 ± 2           |
| F-1.0               | 1.00   | 33                                      | 88              | 76              | 21 ± 2           |
| F-1.5               | 1.50   | 36                                      | 88              | 74              | 21 ± 2           |

Membrane rejection was also determined using the 0.4 g·L<sup>-1</sup> solution of lysozyme in phosphate buffer (0.05 M, pH 7.0). The protein contents were analyzed with UV–Vis spectrophotometer (Metertech UV–VIS SP 8001) at a wavelength of 280 nm.

Structure of the inner surface of the samples was studied on an HT-206 atomic force microscope (MicroMash, Estonia).

In the experiments on the assessment of antifouling performance, lysozyme (0.4 g·L<sup>-1</sup> aqueous solution) was used as a protein foulant. The experiments were performed according to the following procedure. The membranes were compacted at 1.0 bar for 30 min and the pure water flux ( $J_0$ ) was measured at the transmembrane pressure of 1.0 bar for 30 min. Then, the foulant-containing aqueous solution was filtered through the membranes at the same transmembrane pressure for 2 h and the foulant solution flux ( $J_p$ ) was measured. The fouled membranes were washed by deionized water for 0.5 h in the ultrafiltration process and the pure water flux of the washed membranes (JWF) was measured. This procedure was repeated 2 times. Antifouling performance of the prepared membranes was estimated by the flux recovery ratio (FRR) (Eq. 1), reversible flux decline ratio (DR<sub>r</sub>) (Eq. 2), irreversible flux decline ratio (DR<sub>ir</sub>) (Eq. 3) and total flux decline ratio (DT) (Eq. 4) [12].

$$\text{FRR} = \left( \frac{\text{JWF}}{J_0} \right) 100 \% \quad (1)$$

$$\text{DR}_r = \left( \frac{\text{JWF} - J_p}{\text{PWF}} \right) 100 \% \quad (2)$$

$$\text{DR}_{ir} = \left( \frac{\text{PWF} - \text{JWF}}{\text{PWF}} \right) 100 \% \quad (3)$$

$$\text{DT} = \left( \frac{J_0 - J_p}{J_0} \right) 100 \% \quad (4)$$

**Results and Discussion.** *Characterization of fullereneol aqueous dispersions.* Fullereneol dispersions were prepared by addition of 0.05–1.5 wt. % of fullereneol in 0.3 wt. % TETA aqueous solution. The dispersions were shown to be stable over 1 month excluding the dispersion with the fullereneol concentration of 1.5 wt. %.

It was reported [14] that even highly diluted fullereneol aqueous solutions are strongly associated. In our case the bimodal particle size distribution of the 0.5 wt. % fullereneol dispersion in TETA aqueous solution was found. The size of 94 vol. % of particles in the dispersion are distributed between 14 and 59 nm with the maximum at 21 nm. The remaining 6 vol. % of fullereneol associates were revealed to be much larger with the diameter distributed from 90 to 340 nm with a maximum at 190 nm.

Thus, one can conclude that fullereneol forms stable polydisperse systems in TETA aqueous solutions with high dispersion degree which can be applied for TFN membrane fabrication by IP technique.

Analysis of the effect of fullereneol loading on membrane permeability allows concluding that membrane modification by fullereneol leads to the formation of the membranes with lower pure water flux and higher rejection which indicates the changes in the structure of PA skin layer (Table 2).

Modification of thin film composite membrane by fullereneol was revealed to enhance the hydrophilicity of the PA skin layer which is proved by the contact angle decrease (Table 2). The concentration

of 0.3 wt. % of fullerene in the aqueous phase is considered to be the threshold after which a significant effect of fullerene on the performance and membrane hydrophilicity is observed. When the fullerene concentration reaches 0.3 wt. % PWF, rejection coefficients and contact angle change essentially compared to the unmodified PSF-PA membrane. The lowest contact angle of 22–21° is observed for the fullerene concentration of 0.5–1.5 wt. % for F-0.5, F-0.75, F-1.0 and F-1.5 membranes.

AFM studies of the skin layer surface reveal that typical ridge-and-valley structure is observed for all studied membranes. Table 3 reveals the statistical roughness information in terms of root-mean-squared surface roughness ( $R_q$ ) and average roughness ( $R_a$ ) at a scan size of  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . These roughness characteristics can strongly affect the adsorption/desorption of foulants on the membrane surface and control the membrane fouling. Incorporation of the fullerene to the PA layer was shown to change the surface significantly yielding in the formation of agglomerates in the ridges which border the pore orifices. Average surface roughness increases tenfold and root-mean-squared roughness – approximately 8-fold upon introduction of 0.05 wt. % of fullerene to the TETA aqueous solution. The  $R_q$  and  $R_a$  parameters are decreased when the concentration of fullerene is increased up to 0.5 wt. % and after that, by further increasing of fullerene content, the roughness parameters are slightly increased (Table 3).

Table 3. Surface parameters of the PS-100, TFC and TFN hollow fiber membranes prepared using different concentration of fullerene in the aqueous phase

| Sample abbreviation | $R_a$ (nm) | $R_q$ (nm) |
|---------------------|------------|------------|
| PS-100              | 1.7        | 2.7        |
| PSF-PA              | 2.4        | 4.4        |
| F-0.05              | 24.9       | 35.9       |
| F-0.1               | 20.0       | 24.9       |
| F-0.3               | 16.2       | 20.7       |
| F-0.5               | 9.9        | 12.3       |
| F-0.75              | 13.6       | 17.5       |
| F-1.0               | 11.4       | 16.3       |
| F-1.5               | 14.7       | 18.4       |

Figure 2 shows the normalized flux decline of the membranes during the lysozyme solution filtration experiments. When contacted with the fouling feed solution of lysozyme, the membrane permeate flux was prone to decrease due to the deposition of foulants onto the surface. However, as seen from the Fig. 2,

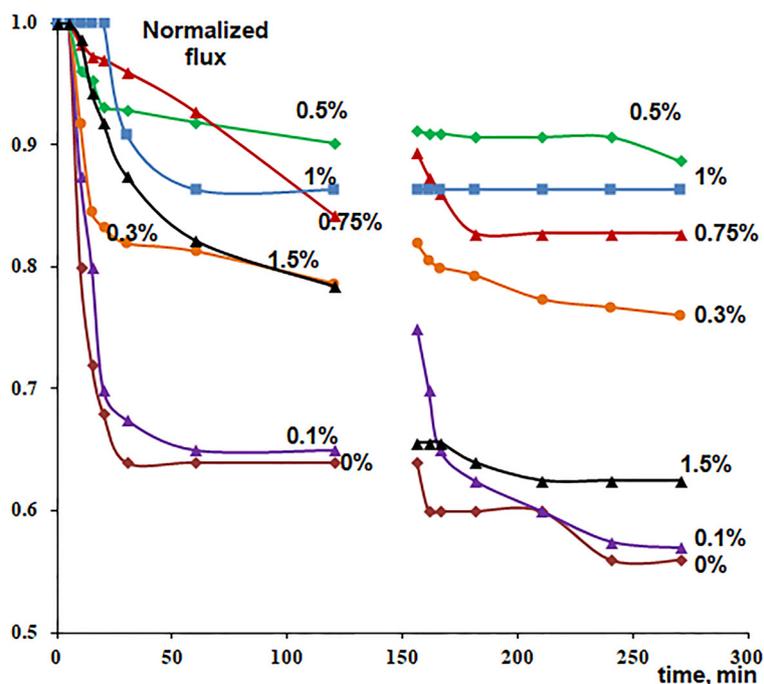


Fig. 2. Flux decline trends for the TFC and TFN membranes during the filtration of lysozyme solution

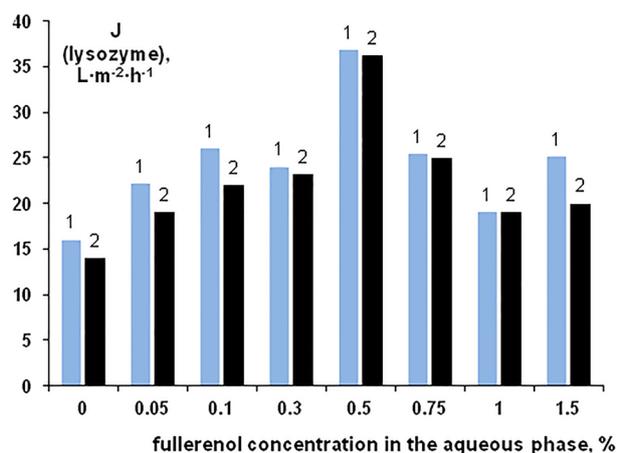


Fig. 3. Fouling (lysozyme) solution flux after the 1 cycle (1) of filtration (120 min) and after the 2 cycle (2) of filtration (120 min) for TFC and TFN membrane with different fullerene concentration in the aqueous phase

the normalized flux decline for membranes embedded with fullerene was much lower compared to the pristine PSF-PA membrane. The highest normalized flux after two filtration cycles is observed for F-0.5 (0.89) membrane, which is much higher than for the pristine TFC membrane (0.56). This means the changes of the fouling behavior of membranes upon the incorporation of fullerene to the PA layer. Figure 3 illustrates the effect of different concentration of fullerene in the aqueous phase on the lysozyme flux of the membranes after 120 min filtration of lysozyme solution during the first and second filtration cycles. As shown in Fig. 3, the lysozyme flux after 120 min filtration was 16 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> for the PSF-PA membrane, whereas this value was much higher for the membranes containing fullerene and depends on its concentration in aqueous phase. Lysozyme solution flux was found to have the maximum value at the fullerene concentration of 0.5 wt. % in the aqueous phase.

To investigate the antifouling property of the membranes in detail, the fouling parameters of the membranes during the first and second filtration cycles were calculated and presented in Table 4. The FRR value of the PSF-PA membrane was 54 % after the first cycle of filtration and decreases up to 49 % after the second (Table 4). For membranes F-0.05 FRR value increased to 79 and 72 %, respectively for the first and second filtration cycle. Upon the further increase of fullerene concentration FRR significantly increases and reaches maximum (93 and 91 % for the 1<sup>st</sup> and 2<sup>d</sup> filtration cycle respectively) for F-0.5 membrane (Fig. 4, Table 4). The best antifouling performance showed membranes F-0.3, F-0.5 and F-0.75 in the first and the second filtration cycles. It can be found from Fig. 2, 3 that F-0.5 membrane has the highest lysozyme solution flux after 2 cycles of the filtration.

Table 4. Fouling parameters of the TFC and TFN membranes

| Sample abbreviation | FRR, %  |         | DR <sub>r</sub> , % |         | DR <sub>ir</sub> , % |         | DT, %   |         |
|---------------------|---------|---------|---------------------|---------|----------------------|---------|---------|---------|
|                     | 1 cycle | 2 cycle | 1 cycle             | 2 cycle | 1 cycle              | 2 cycle | 1 cycle | 2 cycle |
| PSF-PA              | 54      | 49      | 14                  | 32      | 38                   | 38      | 52      | 70      |
| F-0.05              | 79      | 72      | 36                  | 29      | 17                   | 26      | 50      | 55      |
| F-0.1               | 86      | 83      | 33                  | 31      | 13                   | 17      | 48      | 48      |
| F-0.3               | 89      | 88      | 18                  | 18      | 9                    | 12      | 30      | 30      |
| F-0.5               | 93      | 91      | 6                   | 13      | 6                    | 13      | 13      | 12      |
| F-0.75              | 89      | 86      | 17                  | 14      | 9                    | 14      | 29      | 29      |
| F-1.0               | 85      | 76      | 27                  | 18      | 11                   | 24      | 42      | 42      |
| F-1.5               | 70      | 67      | 29                  | 11      | 12                   | 33      | 44      | 44      |

It was found that fullerene incorporation yields in the decrease of total flux decline ratio of the membranes with the minimum at F-0.5 (13 % in the first filtration cycle) and F-0.3 (12 % in the second filtration cycle) (Table 4). The irreversible flux decline ratio was found to increase more than twice when 0.05 and 0.1 % of fullerene is added to the aqueous phase. However with the further increase of fullerene concentration DR<sub>ir</sub> decreases gradually and reaches its minimum (6 %) at the concentration of fullerene 0.5 % in the 1<sup>st</sup> filtration cycle and 12–14 % for 0.1–0.5 % of fullerene for the 2<sup>nd</sup> filtration cycle. Reversible fouling was revealed to decrease significantly upon the fullerene incorporation to the PA layer and have the minimum of 6 % for F-0.5 membrane in the 1<sup>st</sup> filtration cycle and 11–14 % for F-0.3, F-0.5 and F-1.0 membranes in the 2<sup>d</sup> filtration cycle.

The significant differences in antifouling capability of membranes are due to the differences in the membrane surface characteristics: surface roughness and hydrophilicity (contact angle). Figure 4 demonstrates the correlation between FRR, average roughness and contact angle of TFC and TFN membranes with different fullerene loading. Upon the addition of the low concentration of fullerene (0.05–0.1 wt. %) to the aqueous phase  $R_a$  increases significantly from 2.4 to 24.9 and 20 respectively and contact angle slightly decreases by 2–4° (Table 2, 3, Fig. 4). However, the improved hydrophilicity results in the significant increase of lysozyme solution flux ( $J_p$ ) and FRR and decrease of DT and  $DR_{ir}$  for F-0.05 and F-0.1 membranes (Fig. 2–4, Table 4). The increased surface roughness yields in the sharp increase of reversible fouling ratio because of the accumulation of protein in the «valleys». Upon the further increase of fullerene up to 0.3–0.5 wt. % the correlation between surface parameters changes: surface roughness and contact angle decrease to a great extent and reach their minimum compared to the other TFN membranes loaded with fullerene (Fig. 4). The improved antifouling performance of the F-0.5 membranes can be attributed to the higher degree of hydrophilicity (contact angle  $21 \pm 2^\circ$ ) and the lower average roughness of the membrane surface (9.9 nm). The improvement of membrane hydrophilicity (Table 2) reduces membrane fouling by influencing the surface adsorption characteristics of the membrane. However, as shown in Table 3, the surface of PSF-PA membrane represented the smoothest structure (the lowest roughness parameters), but its contact angle is  $12^\circ$  higher compared with F-0.5 membrane (Table 2). Thus, the fouling resistance of PSF-PA membrane is low compared to TFN membranes. Also, the observed the highest  $J_p$  and FRR, and the lowest  $DR_{ir}$  and DT trends are in an agreement with the lowest roughness parameters and highest hydrophilicity of the F-0.3–F-0.5 membranes (Fig. 2–4, Table 2–4).

**Conclusions.** For the first time fullerene  $C_{60}(OH)_{22-24}$  was incorporated into the thin PA layer and hollow fiber TFN membranes for ultrafiltration with low-molecular weight cut-off were fabricated by IP technique. Contact angle of the skin layer was found to decrease sharply from  $34$  to  $21^\circ$  when the concentration of fullerene increases, due to the high density of hydrophilic hydroxyl groups of fullerene. TFN membranes with fullerene addition were found to have the superior antifouling performance compared to the initial membrane. Lysozyme solution flux and FRR increased upon fullerene introduction and passed through the maximum at the concentration of fullerene of 0.5 wt. %.  $DR_{ir}$  and DT were revealed to decrease when fullerene was added and passed through the minimum value at fullerene concentration 0.3–0.75 wt. %. These fouling parameters trends are in good agreement with the combination of hydrophilicity and roughness trends of the PA skin layer.

**Acknowledgements.** This work was carried out with a financial support from Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project №X15PM-061) and Russian Foundation for Basic Research (project no. 15-58-04034).

## References

- Xu G.-R., Wang J.-N., Li C.-J. Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations. *Desalination*, 2013, vol. 328, pp. 83–100. DOI: 10.1016/j.desal.2013.08.022
- Fathizadeh M., Aroujalian A., Raisi A. Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process. *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 375, no. 1–2, pp. 88–95. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.017

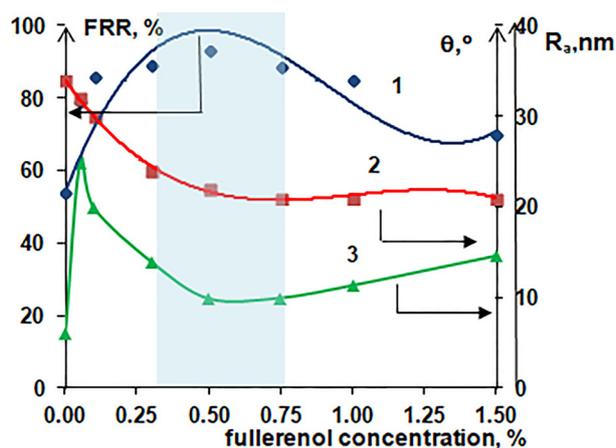


Fig. 4. Correlation between FRR (1), contact angle ( $\theta$ ) (2) and average roughness ( $R_a$ ) (3) of the skin layer of TFC and TFN membranes versus fullerene concentration. Blue region is the fullerene concentration region with the highest antifouling resistance of the TFN membranes due to the combination of the lowest contact angle and lowest average roughness compared to other TFN membranes

3. Ong C. S., Goh P. S., Lau W. J., Misdan N., Ismail A. F. Nanomaterials for biofouling and scaling mitigation of thin film composite membrane: A review. *Desalination*, 2016, vol. 393, pp. 2–15. DOI: 10.1016/j.desal.2016.01.007
4. Lee S. Y., Kim H. J., Patel R., Im S. J., Kim J. H., Min B. R. Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: characterization, nanofiltration, antifouling properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, vol. 18, no. 7, pp. 562–568. DOI: 10.1002/pat.918
5. Tiraferri A., Kang Y., Giannelis E. P., Elimelech M. Highly Hydrophilic Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes Functionalized with Surface-Tailored Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4, no. 9, pp. 5044–5053. DOI: 10.1021/am301532g
6. Daer S., Kharraz J., Giwa A., Hasan S. W. Recent applications of nanomaterials in water desalination: A critical review and future opportunities. *Desalination*, 2015, vol. 367, pp. 37–48. DOI: 10.1016/j.desal.2015.03.030
7. Goh P. S., Ismail A. F., Hilal N. Nano-enabled membranes technology: Sustainable and revolutionary solutions for membrane desalination. *Desalination*, 2016, vol. 380, pp. 100–104. DOI: 10.1016/j.desal.2015.06.002
8. Misdan N., Ismail A. F., Hilal N. Recent advances in the development of (bio)fouling resistant thin film composite membranes for desalination. *Desalination*, 2016, vol. 380, pp. 105–111. DOI: 10.1016/j.desal.2015.06.001
9. Isawi H., El-Sayed M. H., Feng X., Shawky H., Mottaleb Abdel M. S. Surface nanostructuring of thin film composite membranes via grafting polymerization and incorporation of ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 385, pp. 268–281. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.05.141
10. Ghanbari M., Emadzadeh D., Lau W. J., Lai S. O., Matsuura T., Ismail A. F. Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination. *Desalination*, 2015, vol. 358, pp. 33–41. DOI: 10.1016/j.desal.2014.11.035
11. Zhao H., Qiu S., Wu L., Zhang L., Chen H., Gao C. Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 450, pp. 249–256. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.09.014
12. Bilydukevich A. V., Plisko T. V., Liubimova A. S., Volkov V. V., Usosky V. V. Hydrophilization of polysulfone hollow fiber membranes via addition of polyvinylpyrrolidone to the bore fluid. *Journal of Membrane Science*, 2017, vol. 524, pp. 537–549. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.042
13. Liubimova A. S., Bilydukevich A. V., Melnikova G. B., Volkov V. V. Modification of hollow fiber ultrafiltration membranes by interfacial polycondensation: Monomer ratio effect. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol. 55, no. 10, pp. 795–802. DOI: 10.1134/s0965544115100138
14. Semenov K. N., Charykov N. A., Postnov V. N., Sharoyko V. V., Vorotyntsev I. V., Galagudza M. M., Murin I. V. Fullerenols: Physicochemical properties and applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 2016, vol. 44, no. 2, pp. 59–74. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.04.002

### Information about the authors

*Bilydukevich Alexandr Victorovich* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uf@ifoch.bas-net.by.

*Plisko Tatiana Victorovna* – 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: plisko.v.tatiana@gmail.com.

*Liubimova Alena Sergeevna* – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liubimova\_elena@mail.ru.

*Penkova Anastasia Vladimirovna* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Saint-Petersburg State University (7–9, Universitetskaya Emb., 199034, Saint Petersburg, Russian Federation). E-mail: a.penkova@spbu.ru.

*Dmitrenko Mariia Evgen'evna* – Assistant. Saint-Petersburg State University (7–9, Universitetskaya Emb., 199034, Saint Petersburg, Russian Federation). E-mail: dmitrenko.me@mail.ru.

### Информация об авторах

*Бильдюкевич Александр Викторович* – академик, д-р хим. наук, профессор, директор. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: uf@ifoch.bas-net.by.

*Плиско Татьяна Викторовна* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: plisko.v.tatiana@gmail.com.

*Любимова Елена Сергеевна* – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: liubimova\_elena@mail.ru.

*Пенькова Анастасия Владимировна* – канд. хим. наук, доцент. Санкт-Петербургский государственный университет (Университетская наб., 7–9, 199034, Санкт-Петербург, Российская Федерация). E-mail: a.penkova@spbu.ru

*Дмитренко Мария Евгеньевна* – ассистент. Санкт-Петербургский государственный университет (Университетская наб., 7–9, 199034, Санкт-Петербург, Российская Федерация). E-mail: dmitrenko.me@mail.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**БИОЛОГИЯ**  
**BIOLOGY**

УДК 581.1  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-193-202

Поступило в редакцию 14.02.2018  
Received 14.02.2018

**С. В. Суховеева, Е. М. Кабачевская, Н. А. Радцевич, академик И. Д. Волотовский**

*Институт биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси, Минск,  
Республика Беларусь*

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПРЕССИИ ГЕНОВ, КОНТРОЛИРУЮЩИХ  
ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ БРАССИНОСТЕРОИДОВ И ЭТИЛЕНА В КЛЕТКАХ  
РАСТЕНИЙ ТОМАТА, ОТ ГРАВИСТИМУЛЯЦИИ ИХ ВЕРХУШЕЧНЫХ ЛИСТЬЕВ**

**Аннотация.** Исследовали влияние гравистимуляции на изменение экспрессии генов в клетках листьев томата на ранних (15 мин – 3 ч) и поздних (более 3 ч – 24 ч) этапах гравитропического ответа. С использованием ОТ-ПЦР в режиме реального времени показана чувствительность к гравистимуляции экспрессии генов, ассоциированных с функционированием фитогормонов брассиностероидов и этилена. Предварительная обработка растений перед началом гравистимуляции этефоном (источником экзогенного этилена) приводила к увеличению относительного уровня экспрессии изученных генов в ответ на гравистимул.

**Ключевые слова:** растения томата (*Lycopersicon esculentum* L.), гравитропизм, экспрессия генов, фитогормоны, этилен, брассиностероиды, этефон

**Для цитирования:** Зависимость экспрессии генов, контролирующих функционирование брассиностероидов и этилена в клетках растений томата, от гравистимуляции их верхушечных листьев / С. В. Суховеева [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 193–202. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-193-202

**Sviatlana V. Sukhaveyeva, Alena M. Kabachevskaya, Natallia A. Radtsevich, Academician Igor D. Volotovskii**

*Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**DEPENDENCE OF EXPRESSION OF GENES CONTROLLING BRASSINOSTEROIDS  
AND ETHYLENE ON GRAVISTIMULATION IN CELLS OF TOMATO APICAL LEAVES**

**Abstract.** The influence of gravistimulation on the gene expression level in tomato leaf cells at early (15 minutes – 3 hours) and late (more than 3 hours – 24 hours) stages of the gravitropic response was assessed. The sensitivity of expression of genes coding proteins associated with brassinosteroid and ethylene functioning was determined using real-time RT-PCR. The pre-treatment of tomato plants with ethephon (the source of exogenous ethylene) led to an increase in the relative level of expression of the investigated genes under gravistimulation in the plants.

**Keywords:** tomato (*Lycopersicon esculentum* L.), gravitropism, gene expression, phytohormones, ethylene, brassinosteroids, ethephon

**For citation:** Sukhaveyeva S. V., Kabachevskaya A. M., Radtsevich N. A., Volotovskii I. D. Dependence of expression of genes controlling brassinosteroids and ethylene on gravistimulation in cells of tomato apical leaves. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 193–202 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-193-202

**Введение.** Важнейшей особенностью растительного организма является способность органов растения располагаться и расти в определенном направлении по отношению к вектору гравитационного поля Земли, получившая название гравитропизма. Различные органы растения приспособлены к росту в направлении к центру земного шара (положительный гравитропизм), либо в противоположном направлении (отрицательный гравитропизм). Для корней растений характерен положительный гравитропизм, для надземных органов – отрицательный. При отклоне-

нии (в силу разных причин) того или иного органа от его естественного направления роста запускается гравитропический ответ – сложный комплекс внутри- и межклеточных реакций, позволяющих растению восстановить правильное положение в пространстве.

Понимание молекулярных и физиологических основ формирования гравитропического ответа растений является одной из ключевых проблем современной биологии.

Выделяют три основных этапа формирования гравитропического ответа: восприятие гравитационного сигнала, трансдукция сигнала, развитие ассиметричного ростового ответа, который вызывает изгиб органа растения и, в конечном итоге, восстановление его пространственной ориентации.

В ходе первичного этапа развития гравитропического ответа физический гравитационный стимул воспринимается специализированными растительными органеллами – статолитами. Роль статолитов обычно выполняют амилопласты – непигментированные пластиды, содержащие два или несколько крупных крахмальных зерен. В роли статолитов могут выступать не только амилопласты, но и хлоропласты, аппарат Гольджи, кристаллические включения растительной клетки (например, друзы оксалата кальция). В побегах статолиты чаще всего локализируются в паренхимных клетках статоцитах, формирующих обкладку сосудистых пучков и окружающих сосудистые ткани по всей длине стебля, в то время как в корнях они локализованы в корневом чехлике [1].

При перемещении статолитов под действием силы тяжести в нижнюю часть статоцита запускается процесс восприятия гравитационного сигнала: давление статолитов на мембраны нижней части клетки приводит к их механическому раздражению и инициации перераспределения потоков основного регулятора роста фитогормона ауксина. В результате ассиметричного перераспределения ауксин накапливается преимущественно на нижней стороне гравистимулированного органа. Различие его концентраций приводит к дифференциальному росту растяжением клеток растений на верхней и нижней сторонах зоны гравистимуляции растения, вследствие чего формируется гравитропический изгиб. Рост клеток растений, окруженных жесткой клеточной стенкой (КС), возможен только при временном, обратимом расщеплении элементов, обеспечивающих ее жесткость, что происходит при подкислении внутренней среды КС. Такой рост растяжением получил название «кислый» рост [2].

Рост клеток растяжением достаточно подробно изучен на физиологическом и биохимическом уровнях, однако молекулярно-генетические механизмы этого процесса остаются далекими от своего полного выяснения. Особенно мало работ, посвященных анализу изменений экспрессии генов при развитии гравитропического ответа надземных органов растений. К числу фитогормонов, способных регулировать рост клеток растяжением могут относиться не только ауксины, действие которых уже изучали на уровне экспрессии генов [2], но также брассиностероиды (БС) и этилен [3]. В числе генов-кандидатов на роль участников процесса реализации гравитропического ответа можно рассматривать гены, ассоциированные с функционированием БС и этилена: рецепторную киназу БС *CURL3* (Brassinosteroid leucine-rich repeat receptor kinase), ксилоглюкан-эндотрансгликозилазу *BRUI* (Xyloglucan endotransglycosylase), 1-аминоциклопропан-1-карбонат-синтазу *ACS2* (1-aminocyclopropane-1-carboxylate synthase 2) и негативный регулятор этиленового сигнального пути белков *EBF1* (ethylene-insensitive3-binding F-box protein 1).

В ранних исследованиях показано, что стебли гороха под действием этилена замедляют свой рост в длину, утолщаются и формируют изгиб в горизонтальном направлении [4]. Учитывая эти данные, кроме гравитропического воздействия, дополнительным фактором воздействия была выбрана обработка растения этефоном. Этефон (2-хлорэтилфосфоновая кислота) – хорошо растворимое в воде соединение, которое разлагается с выделением этилена. Этилен – важный в практическом отношении фитогормон и обработка культурных растений им или его предшественниками оказывает положительное воздействие на их развитие. Экзогенный этилен должен, предположительно, вызывать некоторые изменения в характере гравитропического ответа на молекулярно-генетическом уровне. Поэтому в наших экспериментах обработка этефоном использовалась как источник этилена для растений томата перед началом их гравистимуляции.

Цель данного исследования – изучение относительной экспрессии *CURL3*, *BRUI*, *ACS2* и *EBF1* под действием гравистимуляции в присутствии или отсутствии этефона.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объекта исследования использовали верхушечные листья 50-дневных растений томата (*Lycopersicon esculentum* L.) сорта «Л1» отечественной селекции. Растения выращивали при 16-часовом световом дне и освещении полихроматическим белым светом (40 Вт, 150 мкмоль м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) при температуре 24 °С. Гравистимуляция растений проводилась путем поворота растений на 90° относительно гравитационного вектора Земли. В таком горизонтальном положении растения выдерживались различные интервалы времени. Для исключения побочного эффекта изменений условий освещенности после поворота растений горизонтально и возможного развития дополнительной фототропической реакции на экспрессию изучаемых генов перед началом гравистимуляции растения помещались в темноту на 24 ч для адаптации к темноте [5].

Томаты экспериментальной группы подвергали обработке раствором этефона (Ethephon C0143–100MG, Sigma) концентрацией 100 мг/л 8 дней по одному разу в день. Обработку осуществляли путем контакта (прикосновения) ватного диска, пропитанного раствором этефона [6], с надземной частью растения в течение 3 с. Для приготовления раствора этефона использовали дистиллированную воду со слабокислым рН 4,5. Надземную часть томатов первой контрольной группы растений по одному разу в сутки обрабатывали дистиллированной водой (рН 4,5) с использованием ватных дисков аналогичным способом в течение 8 дней. Обработка растений экспериментальных групп проводилась до гравистимуляции и адаптации к темноте. Вторым контролем служили листья растений, не подвергавшихся гравистимуляции, находившиеся в темноте тот же период времени, что и гравистимулированные растения.

Выделение общей РНК из растительной ткани проводили с использованием реагента TRISOL в соответствии с коммерческим протоколом Invitrogen (USA). Количество выделенной РНК определялось спектрофотометрически по поглощению при 260 нм. Степень чистоты препаратов оценивалась по соотношению  $A_{260}/A_{280}$  ( $A_{260}/A_{280} = 2,0$ ).

Для получения кДНК на матрице РНК использовали реакцию обратной транскрипции (ОТ) с применением обратной транскриптазы вируса мышиной лейкемии Молони (M-MLN – Moloney murine leukemia virus). Реакцию проводили с помощью набора реагентов «RevertAid™ H Minus First Strand cDNA Synthesis Kit» в соответствии со стандартным протоколом (Thermo Scientific). В качестве затравки для синтеза цепи ДНК на РНК-матрице использовали смесь случайных гексамерных праймеров (random hexanucleotide primers). На реакцию брали 2 мкг общей РНК, предварительно обработанной ДНКазой (Deoxyribonuclease I), что позволяло избавиться от возможного загрязнения препарата геномной ДНК. Реакцию проводили в соответствии со стандартным протоколом (Thermo Scientific).

Объем реакционной смеси для амплификации фрагментов кДНК составлял 20 мкл. Для проведения ПЦР использовали набор реагентов «High Fidelity PCR Enzyme Mix». Реакционная смесь содержала 200 мкМ дНТФ, 1 U Taq-полимеразы, 100 нг кДНК. Концентрация ионов магния и праймеров оптимизировалась в ходе экспериментов. ПЦР проводили на амплификаторе MiniOpticon (Bio-Rad) в следующем режиме: начальная денатурация – 95 °С, 3 мин; затем 40 циклов (денатурация – 95 °С, 40 с; отжиг – 56 °С, 30 с; элонгация – 72 °С, 30 с); конечная элонгация – 72 °С, 15 мин; остановка реакции – 10 мин, 10 °С. Перед началом ПЦР реакционные смеси обрабатывались урацилгликозилазой для удаления возможных неспецифических компонентов.

Учитывали число циклов, необходимое для амплификации праймера до того количества, которое давало реакцию флуоресценции. Этот момент носит наименование  $C_p$  – точка пересечения (англ. crossin point) и позволяет провести расчет количества амплификата. Расчет и анализ полученных данных проводили с использованием компьютерной программы расчета относительной экспрессии нуклеопротеинов REST-MCS (Relative Expression Software Tool) Multiple Condition Solver (version 2), разработанной M. W. Pfaffl и соавт. в Германии. Группа экспертов, проверявшая этот метод расчета экспрессии генов, отметила точность, воспроизводимость данных этой программы и ее пригодность для расчетов межгрупповых и индивидуальных соотношений [7].

При определении экспрессии генов указанная программа использует относительную величину  $R$ , выводимую из формулы

$$R = E^{(\Delta C_p \text{ target gene} - C_p \text{ ref gene})},$$

где  $E$  (эффективность) выражает величину, на которую увеличивается концентрация мРНК в течение одного цикла;  $C_p$  – количество циклов до начала кривой флюоресценции; *ref gene* – ген сравнения (контроля); *target gene* – целевой ген;  $\Delta$  – разница между средним значением  $C_p$  в группе обследуемых и средним значением референтного гена.

Найденная величина  $R$  отображает, насколько искомым (таргетный) ген активнее по показателю экспрессии по сравнению с покоящимся геном. Численное значение  $R$  является безразмерной величиной и отражает содержание транскриптов в пробе. Все данные приводятся в сравнении с уровнем референтного гена (*rRNA*), считающегося наиболее стабильным и принимаемым за точку отсчета в нормализованных результатах. Статистические данные признавались достоверными при величине  $p < 0,05$ .

**Результаты и их обсуждение.** Обнаружено, что при действии гравистимуляции в верхушечных листьях томата наблюдается изменение уровня относительной экспрессии генов *CURL3*, *BRU1*, *ACS2*, *EBF1*.

Оценка изменений относительной экспрессии гена *CURL3* на транскрипционном уровне показала постепенное увеличение содержания транскриптов данного гена, начиная с 0,5 ч воздействия гравистимула и далее вплоть до 24 ч воздействия (рис. 1, *a*).

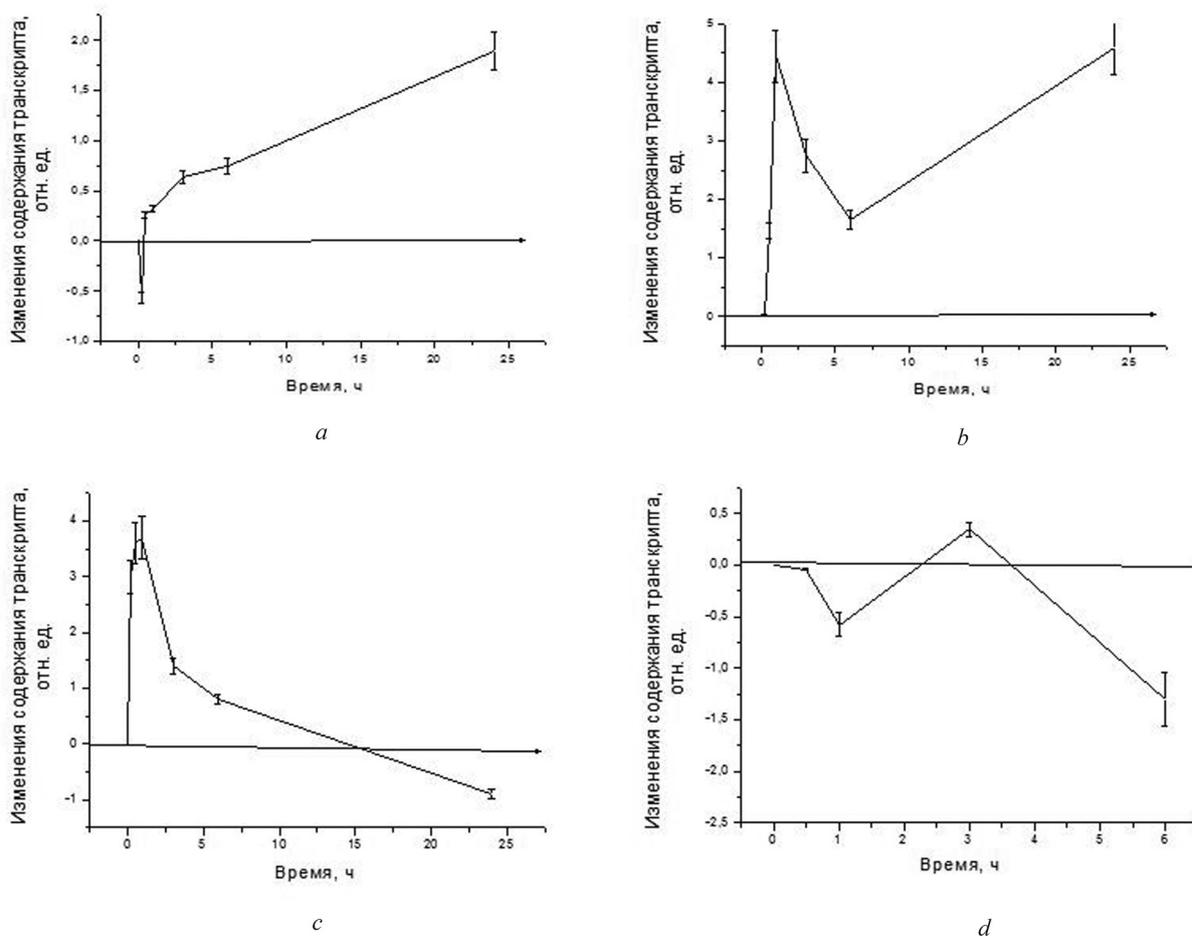


Рис. 1. Изменения уровня относительной экспрессии генов *CURL3* (*a*), *BRU1* (*b*), *ACS2* (*c*), *EBF1* (*d*) в клетках листьев томата при действии гравитропического стимула

Fig. 1. Modulation of relative expression of *CURL3* (*a*), *BRU1* (*b*), *ACS2* (*c*), *EBF1* (*d*) genes by gravistimulation in cells of tomato leaves

Обнаружено, что относительный уровень экспрессии другого гена *BRUI* в клетках листьев томата значительно возрастал на самых ранних этапах гравистимуляции (рис. 1, *b*). Уже через 15 мин после начала гравистимуляции уровень экспрессии гена увеличивался почти в 2 раза, к первому часу воздействия достигал максимума, затем снижался и после 6 ч действия гравистимула вновь постепенно повышался.

Известно, что *CURL3* кодирует синтез брассиностероидной LRR (**leucine-rich repeat**) рецепторной киназы, которая регулирует сигнальный каскад брассиностероидного пути, включая ответ на биотические, абиотические стрессы и стимулирование растительных клеток к элонгации и делению. *BRUI* – ген фермента эндотрансгликозилазы из семейства ХЕТ (Endotransglycosylase), функционирование которой ассоциировано с БС-зависимой сигнализацией и опосредованным ими клеточным ростом растяжением. **Tanaka K. и соавт. было показано, что БС вызывают клеточное удлинение и усиливают гравитропическую реакцию растений [8].** Экзогенно нанесенный на корни арабидопсиса брассинолид (БЛ) усиливал их гравитропический изгиб и длину при низких концентрациях (10<sup>-10</sup> М), тогда как высокие концентрации БЛ еще больше увеличивали гравитропический изгиб, но ингибировали рост первичного корня. У брассиностероид-нечувствительных мутантов *br1-301* и *bak1* ответ на гравитропический стимул был менее выраженным [9].

Полученные результаты и приведенные выше литературные данные свидетельствуют о том, что *CURL3* и *BRUI* являются генами-участниками в формировании гравитропического ответа растений.

В последующих экспериментах изучалась возможная восприимчивость гена *ACS2*, кодирующего ключевой фермент биосинтеза этилена аминоклопропан-1-карбонат-синтазу, к действию гравистимула в клетках листьев томата.

Показано, что уровень содержания транскриптов *ACS2* заметно возрастал (более чем в 2 раза) уже через 15 мин после начала воздействия гравистимуляции, достигал максимума к третьему часу воздействия и затем снижался (рис. 1, *c*).

Увеличение синтеза продукта экспрессии гена *ACS2* также наблюдалось в промежутки времени 60–120 мин в стеблях этиолированного гороха при гравистимуляции [10].

Известно, что в момент формирования гравитропического ответа в корнях растений томата синтез этилена индуцируется ауксином, при этом происходит увеличение количества транскриптов генов *ACS*. Анализ ОТ-ПЦР выявил шесть изоформ семейства *ACS*, транскрипция которых регулируется ауксином при воздействии гравистимула: *ACS2*, *ACS4*, *ACS5*, *ACS6*, *ACS8*, *ACS11* [11]. В исследованиях **Е. J. Woltering и соавт. по регистрации уровня экспрессии генов семейства *ACS* *Antirrhinum majus* L.** было установлено увеличение содержания транскриптов *ACS3* в зоне изгиба стебля, гена изоформы фермента *ACS1* в зоне изгиба стебля и листьях в течение первых 2 ч гравитропического воздействия [12].

Динамика изменения уровня экспрессии *ACS2* в наших исследованиях сопоставима с результатами научных исследований других авторов, временные отличия могут быть опосредованы различными объектами исследования и регистрацией транскриптов различных изоформ семейства генов *ACS*.

Исследования по определению чувствительности гена *EBF1* к действию гравистимуляции в листьях томата выявили тенденцию к снижению содержания транскриптов *EBF1* при действии гравитропического стимула: на самых ранних этапах ответа наблюдается снижение уровня экспрессии данного гена, затем кратковременное возвращение к контрольному уровню и последующее снижение на поздних этапах ответа (рис. 1, *d*). По амплитуде ответ был не очень высоким. Возможно, экспрессия данного гена дополнительно регулируется на посттранскрипционном уровне.

Известно, что белки группы EBF участвуют в развитии этилен-зависимых реакций через деградацию транскрипционных факторов группы EIN3/EIL (**ethylene-insensitive3/ethylene-insensitive3-like1**). Сигнальная трансдукция этилена начинается с его связывания с рецепторами, а заканчивается транскрипционным каскадом с участием транскрипционных факторов EIN3/EIL-семейства. Белки EBF1 и EBF2, как показано для растений арабидопсиса, физически взаимодей-

ствуют с EIN3/EIL. Сверхэкспрессия *EBF1* ведет к нечувствительности растения к этилену. Наоборот, растения арабидопсиса, несущие мутации в генах *EBF*, приводящие к его выключению, проявляют конститутивный этиленовый ответ и накапливают EIN3-белки в отсутствии фитогормона [13].

Таким образом, из полученных данных видно, что гены, ассоциированные с синтезом и регуляцией активности этилена, проявляют чувствительность к гравистимуляции в надземных органах растений томата. Фитогормон этилен может выполнять существенную роль в развитии гравитропического ответа. Этилен ингибирует рост клеток растяжением, что может быть важно для регуляции направленного роста органа при гравистимуляции, когда на одной его стороне рост активируется, на другой – ингибируется.

Так как гены, ассоциированные с функционированием этилена, проявляли чувствительность к гравистимуляции, в настоящей работе также оценивали влияние экзогенного этилена на характер развития гравитропизма в листьях томата на примере тех же генов, изменение уровня экспрессии которых оценивали при действии одного гравистимула.

Влияние экзогенного этилена на характер изменений экспрессии генов *CURL3* и *BRU1*, ассоциированных с функционированием БС, на фоне гравистимуляции растений томата представлены на рис. 2. В случае гена *CURL3* видно, что содержание транскриптов повышалось уже через 15 мин после начала воздействия, достигало максимума к шестому часу гравистимулирующего воздействия и затем плавно снижалось. В случае одиночного воздействия гравистимула без до-

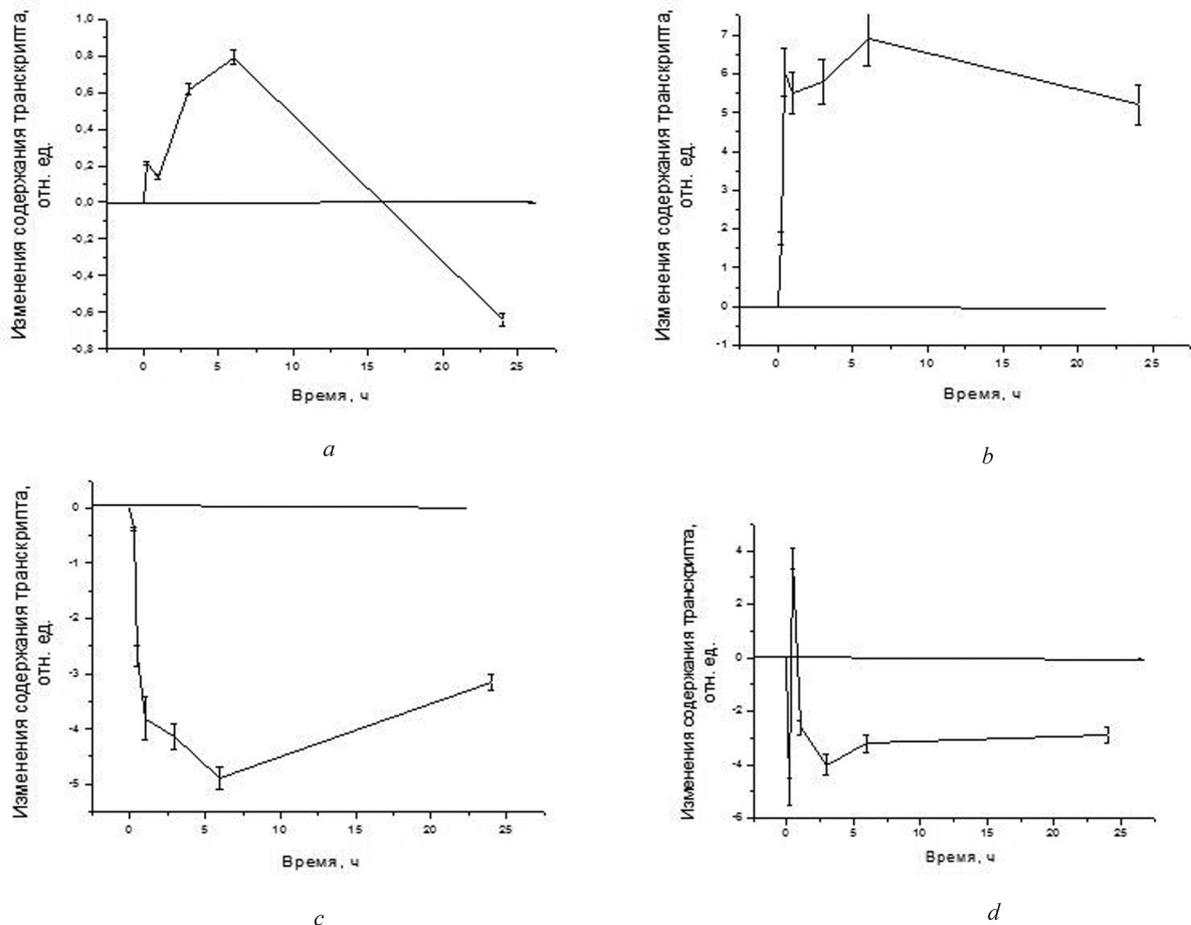


Рис. 2. Изменения уровня относительной экспрессии генов в клетках листьев томата при действии гравитропического стимула: после механического воздействия и обработки этефоном – *CURL3* (a), *BRU1* (c); после механического воздействия и обработки водой – *CURL3* (b), *BRU1* (d)

Fig. 2. Modulation of relative expression of genes by gravistimulation in cells of tomato leaves: after mechanical stress and ethephon treatment – *CURL3* (a), *BRU1* (c); after mechanical stress and water treatment – *CURL3* (b), *BRU1* (d)

полнительной обработки (рис. 1, *a*) повышение уровня экспрессии данного гена наблюдалось позднее (только после 1 ч воздействия) и продолжало возрастать на более поздних этапах воздействия гравистимула, т. е. повышенный уровень экспрессии *CURL3* при гравистимуляции без дополнительного воздействия характерен для поздних этапов ответа, в то время как в присутствии этефона он наблюдается на более ранних этапах ответа.

Воздействие гравистимула с предварительным механическим раздражением без этефона (вода) также приводило к повышению уровня экспрессии *CURL3* (рис. 2, *b*). Можно предположить, что ген *CURL3* участвует в регуляции системин-опосредованной сигнализации и повышение экспрессии гена при гравистимуляции после воздействия механического прикосновения (*touching*) с водой без этефона также связано с пептидной сигнализацией.

Данные по влиянию гравистимуляции на характер изменений экспрессии гена *BRUI*, ассоциированного с функционированием БС и ремоделированием клеточной стенки, после обработки этефоном представлены на рис. 2, *c*. Из рисунка видно, что экспрессия данного гена снижалась на фоне действия гравистимула и этефона и сохранялась на пониженном уровне в течение всего периода наблюдения, в то время как при гравистимулирующем действии без дополнительных обработок экспрессия гена значительно возрастала (рис. 1, *b*). Можно предположить, что экзогенный этилен приводил к инактивации данного фермента, что и повлияло на снижение уровня относительной экспрессии гена *BRUI*. Интересно, что при предварительном механическом воздействии (прикосновение) на растения с водой перед гравистимуляцией также регистрировалось снижение уровня экспрессии данного гена уже после 1 ч воздействия (при наличии быстрого и кратковременного (15–30 мин) всплеска в содержании транскрипта) (рис. 2, *d*). Иными словами, понижение уровня экспрессии *BRUI* обусловлено механическим воздействием, а не этефоном и этот эффект нивелирует активирующее действие гравистимула на экспрессию данного гена.

В литературе имеются данные о том, что сигнальные пути БС при его участии в формировании гравитропической реакции перекрываются с этиленом и снижение синтеза этилена приводит к повышенной выработке БС в клетках *Arabidopsis thaliana* [14], что совпадает с результатами, полученными в наших исследованиях (рис. 2, *a, c*).

Уровень экспрессии *ACS2* при действии гравитропического стимула на фоне действия этефона повышался в течение 15–30 мин, затем начинал падать и снижался ниже контрольной величины уже после 2 ч гравистимуляции (рис. 3, *a*).

Пониженный уровень экспрессии этого гена сохранялся в течение последующего времени наблюдения (до 24 ч). Если сравнить эти результаты с данными, полученными для *ACS2* при действии гравистимула без предварительного механического стресса (рис. 1, *c*), видно, что воздействие только гравистимуляции вызывало значительно более высокое повышение уровня экспрессии *ACS2* на ранних этапах развития (примерно в 2 раза) по сравнению с действием гравистимула после механического воздействия и обработки этефоном. Снижение содержания транскриптов *ACS2* ниже контрольного при гравистимуляции без механического стресса и обработки этефоном наблюдалось только к 15 ч воздействия.

Так как *ACS2* кодирует фермент, участвующий в синтезе эндогенного этилена, полученные результаты выглядят логичными: приток экзогенного фитогормона действует, видимо, по принципу обратной отрицательной связи и снижает потребность растения в активном биосинтезе этилена. Но тем не менее, небольшой рост экспрессии *ACS2* в начале гравистимуляции все же наблюдался, что говорит, по-видимому, о важной роли фитогормона в развитии гравитропизма. При действии гравистимула после механического трения и обработки водой также наблюдалось снижение экспрессии *ACS2* (рис. 3, *b*). Из литературных данных известно, что при механическом воздействии (прикосновение) наблюдается увеличение экспрессии гена *ACS6* [15].

Далее оценивали влияние воздействия гравистимула после обработки этефоном на уровень экспрессии гена *EBF*. Как видно из рис. 3, *c*, содержание транскриптов *EBF* при действии гравитропического стимула на фоне действия этефона значительно увеличивалось на ранних этапах наблюдения и приближалось к контрольному значению к пятому часу гравистимуляции. В то же время экспрессия гена *EBF* снижалась уже на самых ранних этапах действия гравистимулирую-

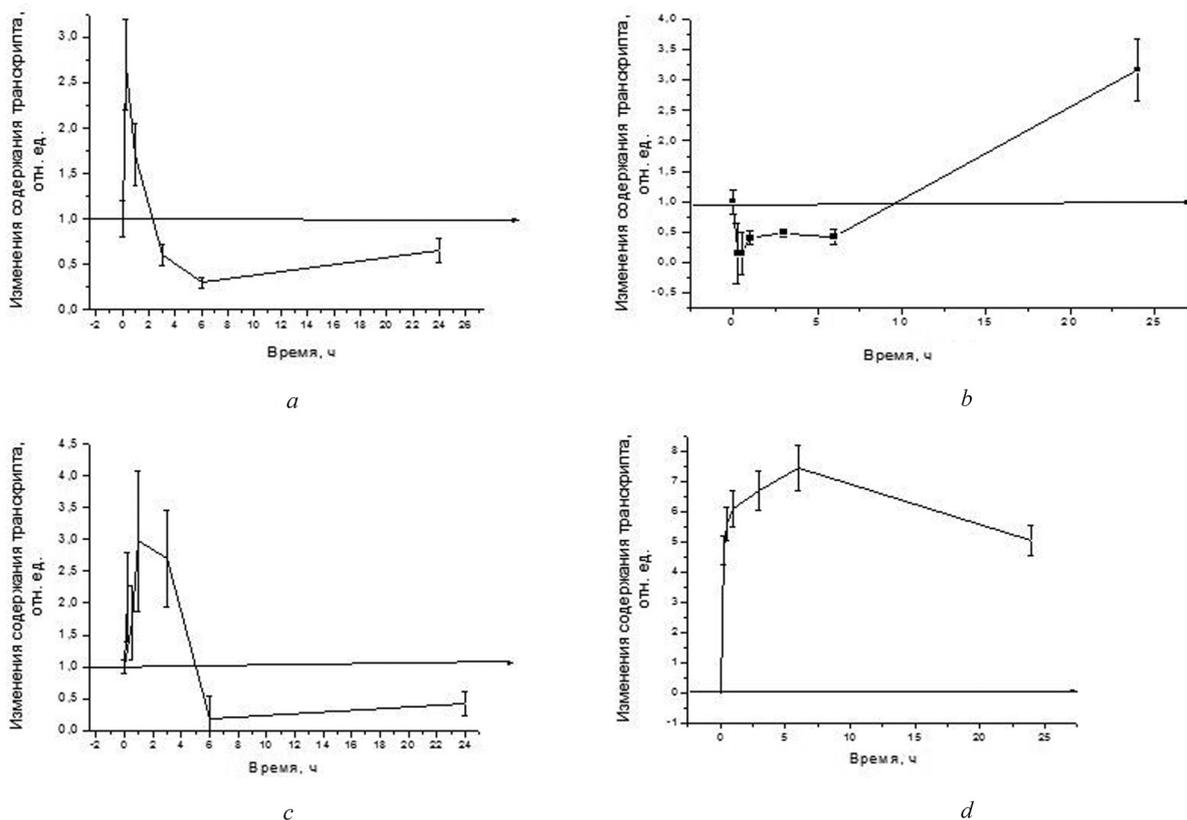


Рис. 3. Изменения уровня относительной экспрессии генов в клетках листьев томата при действии гравитропического стимула: после механического воздействия и обработки этефоном – *ACS2* (a), *EBF1* (c); после механического воздействия и обработки водой – *ACS2* (b), *EBF1* (d)

Fig. 3. Modulation of relative expression of genes by gravistimulation in cells of tomato leaves: after mechanical stress and ethephon treatment – *ACS2* (a), *EBF1* (c); after mechanical stress and water treatment – *ACS2* (b), *EBF1* (d)

щего фактора без дополнительных воздействий. Эти данные можно объяснить тем, что ген *EBF* – негативный регулятор этиленовой сигнализации.

Тот факт, что при одиночной гравистимуляции растений экспрессия *EBF* имела тенденцию к снижению, говорит о важности этиленового сигнала для развития гравитропизма, но интенсивность этого сигнала должна поддерживаться на определенном уровне (что видно и из кратковременного повышения экспрессии данного гена при гравистимуляции без дополнительных воздействий и его последующего снижения, т. е. существования волнообразного характера изменений содержания транскриптов гена *EBF*). Оценка уровня экспрессии гена при действии гравистимула после механического прикосновения (обработки водой) показала его постоянное повышение на всем протяжении наблюдения (рис. 3, d). Видимо, механическое воздействие стимулирует активацию данного гена на поздних этапах ответа.

**Закключение.** Проведенные исследования позволили выявить в клетках листьев томата изменения уровня относительной экспрессии генов рецепторной киназы брассиностероидов, ксилотрансферазы, 1-аминоциклопропан-1-карбонат-синтазы, сигнальных белков *EBF* при действии гравитропического стимула, гравитропического стимула и механического трения (прикосновения), гравитропического стимула, механического трения и экзогенного этилена.

Изменения генной экспрессии на уровне транскрипции обнаруживаются не в месте непосредственного гравитропического изгиба стебля томата, а в клетках верхушечных листьев растения. Это указывает на то, что к гравистимуляции чувствительны различные ткани и органы растения, что, видимо, позволяет растению быстро адаптироваться к изменениям пространственного положения и восстанавливать нормальную ориентацию в пространстве. Полученные данные поэтому являются отражением существования в растительном организме сложной сети

структурно-функциональных взаимоотношений на уровне различных систем организма и входящих в их состав компонентов.

Можно думать, что в рамках данного исследования удалось охватить лишь часть генов, и не исключено, что гравистимуляция будет сказываться на экспрессии других генов, кодирующих белки, вовлеченные в метаболизм растения.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Б15-119).

**Acknowledgements.** The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project № Б15-119).

### Список использованных источников

1. Statolith sedimentation kinetics and force transduction to the cortical endoplasmic reticulum in gravity-sensing *Arabidopsis thaliana* cells / G. Leitz [et al.] // *Plant Cell*. – 2009. – Vol. 21, N 3. – P. 843–860. DOI: 10.1105/tpc.108.065052
2. Root gravitropism is regulated by a transient lateral auxin gradient controlled by a tipping-point mechanism / L. R. Band [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2012. – Vol. 109, N 12. – P. 4668–4673. DOI: 10.1073/pnas.1201498109
3. Wang, W. The brassinosteroid signaling network – a paradigm of signal integration / W. Wang, M. Y. Bai, Z. Y. Wang // *Current Opinion in Plant Biology*. – 2014. – Vol. 21. – P. 147–153. DOI: 10.1016/j.pbi.2014.07.012
4. Кулаева, О. Н. Этилен в жизни растений / О. Н. Кулаева // *Соросовский образовательный журн.* – 1998. – № 11. – С. 78–84.
5. Maxwell, K. Chlorophyll fluorescence – a practical guide / K. Maxwell, G. N. Johnson // *Journal of Experimental Botany*. – 2000. – Vol. 51, N 345. – P. 659–668. DOI: 10.1093/jxb/51.345.659
6. Impact of water stress on reproductive development in sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) IV. Inhibition of CEP-induced ethylene production by silver thiosulphate / H. Z. Jaafar [et al.] // *Journal of Tropical Agriculture and Food Science*. – 2002. – Vol. 30, N 1. – P. 57–65.
7. Bennett, M. Apoptosis in the cardiovascular system / M. Bennett // *Heart*. – 2002. – Vol. 87, N 5. – P. 480–487. DOI: 10.1136/heart.87.5.480
8. Physiological roles of brassinosteroids in early growth of *Arabidopsis*. Brassinosteroids have a synergistic relationship with gibberellin as well as auxin in light-grown hypocotyl elongation / K. Tanaka [et al.] // *Plant Growth Regulation*. – 2003. – Vol. 22, N 3. – P. 259–271. DOI: 10.1007/s00344-003-0119-3
9. Elongation and gravitropic responses of *Arabidopsis* roots are regulated by brassinolide and IAA / T. W. Kim [et al.] // *Plant Cell and Environment*. – 2007. – Vol. 30, N 6. – P. 679–689. DOI: 10.1111/j.1365-3040.2007.01659.x
10. Steed, C. L. Red light regulation of ethylene biosynthesis and gravitropism in etiolated pea stems / C. L. Steed, L. K. Taylor, M. A. Harrison // *Plant Growth Regulation*. – 2004. – Vol. 43, N 2. – P. 117–125. DOI: 10.1023/b:grow.0000040116.10016.c3
11. Tsuchisaka, A. Unique and overlapping expression patterns among the *Arabidopsis* 1-amino-cyclopropane-1-carboxylate synthase gene family members / A. Tsuchisaka, A. Theologis // *Plant Physiology*. – 2004. – Vol. 136, N 2. – P. 2982–3000. DOI: 10.1104/pp.104.049999
12. An auxin-responsive 1-aminocyclopropane-1-carboxylate synthase is responsible for differential ethylene production in gravistimulated *Antirrhinum majus* L. flower stems / E. J. Woltering [et al.] // *Planta*. – 2005. – Vol. 220, N 3. – P. 403–413. DOI: 10.1007/s00425-004-1359-6
13. EIN3-Dependent Regulation of Plant Ethylene Hormone Signaling by Two *Arabidopsis* F Box Proteins / T. Potuschak [et al.] // *Cell*. – 2003. – Vol. 115, N 6. – P. 679–689. DOI: 10.1016/s0092-8674(03)00968-1
14. Brassinosteroid control of shoot gravitropism interacts with ethylene and depends on auxin signaling components / F. Vandebussche [et al.] // *American Journal of Botany*. – 2013. – Vol. 100, N 1. – P. 215–225. DOI: 10.3732/ajb.1200264
15. Davies Peter J. Plant hormones: Biosynthesis, signal transduction, action! / Peter J. Davies. – Springer Science and Business Media B. V., 2010. – 802 p. DOI: 10.1007/978-94-011-0473-9

### References

1. Leitz G., Kang B. H., Schoenwaelder M., Staehelin L. Statolith sedimentation kinetics and force transduction to the cortical endoplasmic reticulum in gravity-sensing *Arabidopsis thaliana* cells. *The Plant Cell*, 2009, vol. 21, no. 3, pp. 843–860. DOI: 10.1105/tpc.108.065052
2. Band L. R., Wells D. M., Larrieu A., Sun J., Middleton A. M., French A. P., Brunoud G., Sato E. M., Wilson M. H., Peret B., Oliva M., Swarup R., Sairanen I., Parry G., Ljung K., Beeckman T., Garibaldi J. M., Estelle M., Owen M. R., Vissenberg K., Hodgman T. C., Pridmore T. P., King J. R., Vernoux T., Bennett M. J. Root gravitropism is regulated by a transient lateral auxin gradient controlled by a tipping-point mechanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, vol. 109, no. 12, pp. 4668–4673. DOI: 10.1073/pnas.1201498109
3. Wang W., Bai M. Y., Wang Z. Y. The brassinosteroid signaling network – a paradigm of signal integration. *Current Opinion in Plant Biology*, 2014, vol. 21, pp. 147–153. DOI: 10.1016/j.pbi.2014.07.012
4. Kulaeva O. N. Ethylene in plant life. *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal = Soros Educational Journal*, 1998, no. 11, pp. 78–84 (in Russian).
5. Maxwell K., Johnson G. N. Chlorophyll fluorescence – a practical guide. *Journal of Experimental Botany*, 2000, vol. 51, no. 345, pp. 659–668. DOI: 10.1093/jxb/51.345.659

6. Jaafar H. Z., Black C. R., Atherton J. G., Roberts J. A. Impact of water stress on reproductive development in sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) IV. Inhibition of CEPA-induced ethylene production by silver thiosulphate. *Journal of Tropical Agriculture and Food Science*, 2002, vol. 30, no. 1, pp. 57–65.
7. Bennett M. Apoptosis in the cardiovascular system. *Heart*, 2002, vol. 87, no. 5, pp. 480–487. DOI: 10.1136/heart.87.5.480
8. Tanaka K., Nakamura Ya., Asami T., Yoshida S., Matsuo T., Okamoto S. Physiological roles of brassinosteroids in early growth of Arabidopsis. Brassinosteroids have a synergistic relationship with gibberellin as well as auxin in light-grown hypocotyl elongation. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2003, vol. 22, no. 3, pp. 259–271. DOI: 10.1007/s00344-003-0119-3
9. Kim T. W., Lee S. M., Joo S. H., Yun H. S., Lee Y., Kaufman P. B., Kirakosyan A., Kim S. H., Nam K. H., Lee J. S., Chang S. C., Kim S. K. Elongation and gravitropic responses of Arabidopsis roots are regulated by brassinolide and IAA. *Plant Cell and Environment*, 2007, vol. 30, no. 6, pp. 679–689. DOI: 10.1111/j.1365-3040.2007.01659.x
10. Steed C. L., Taylor L. K., Harrison M. A. Red light regulation of ethylene biosynthesis and gravitropism in etiolated pea stems. *Plant Growth Regulation*, 2004, vol. 43, no. 2, pp. 117–125. DOI: 10.1023/b:grow.0000040116.10016.c3
11. Tsuchisaka A., Theologis A. Unique and overlapping expression patterns among the Arabidopsis 1-amino-cyclopropane-1-carboxylate synthase gene family members. *Plant Physiology*, 2004, vol. 136, no. 2, pp. 2982–3000. DOI: 10.1104/pp.104.049999
12. Woltering E. J., Balk P. A., Nijenhuis-de Vries M. A., Faivre M., Ruys G., Somhorst D., Philosoph-Hadas S., Friedman H. An auxin-responsive 1-aminocyclopropane-1-carboxylate synthase is responsible for differential ethylene production in gravistimulated *Antirrhinum majus* L. flower stems. *Planta*, 2005, vol. 220, no. 3, pp. 403–413. DOI: 10.1007/s00425-004-1359-6
13. Potuschak T., Lechner E., Parmentier Y., Yanagisawa S., Grava S., Koncz C., Genschik P. EIN3-Dependent Regulation of Plant Ethylene Hormone Signaling by Two Arabidopsis F Box Proteins. *Cell*, 2003, vol. 115, no. 6, pp. 679–689. DOI: 10.1016/s0092-8674(03)00968-1
14. Vandenbussche F., Callebert P., Zadnikova P., Benkova E., Straeten D. Brassinosteroid control of shoot gravitropism interacts with ethylene and depends on auxin signaling components. *American Journal of Botany*, 2013, vol. 100, no. 1, pp. 215–225. DOI: 10.3732/ajb.1200264
15. Davies Peter J. *Plant hormones: Biosynthesis, signal transduction, action!* Springer Science and Business Media B. V., 2010. 802 p. DOI: 10.1007/978-94-011-0473-9

### Информация об авторах

*Суховеева Светлана Владимировна* – мл. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: suhoveevalmbc@mail.ru.

*Кабачевская Елена Михайловна* – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lmbc@ibp.ogr.by.

*Радцевич Наталия Александровна* – мл. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: natalliya.radtsevich@mail.ru.

*Волотовский Игорь Дмитриевич* – академик, д-р биол. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: volotovski@yahoo.com.

### Information about the authors

*Sukhaveyeva Sviatlana Vladimirovna* – Junior researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: suhoveevalmbc@mail.ru.

*Kabachevskaya Alena Mikhaylouna* – Ph. D. (Biology), Senior researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lmbc@ibp.ogr.by.

*Radtsevich Natallia Aleksandrovna* – Junior researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalliya.radtsevich@mail.ru.

*Volotovski Igor Dmitrievich* – Academician, D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Laboratory. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volotovski@yahoo.com.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 633.494:631.527

DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-203-209

Поступило в редакцию 22.11.2017

Received 22.11.2017

**В. А. Лемеш<sup>1</sup>, Г. В. Мозгова<sup>1</sup>, Я. Э. Пилюк<sup>2</sup>, Н. Е. Хоружий<sup>1</sup>, Е. С. Бык<sup>2</sup>, А. А. Буракова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт генетики и цитологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по земледелию, Жодино, Республика Беларусь

## РОЛЬ ГЕНОВ *RLM* И *AVRLM* В РЕАЛИЗАЦИИ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ К ФОМОЗУ У РАПСА

(Представлено академиком Л. В. Хотылевой)

**Аннотация.** В ходе исследования выявлены ДНК-маркеры к местным расам *L. maculans* и установлено, что в популяции отобранного гриба присутствует последовательность *AvrLm4-7*, которая специфично распознается генами устойчивости *Rlm4* и *Rlm7*. Выявлен SCAR-маркер BN204, позволяющий идентифицировать гомозиготные и гетерозиготные растения, несущие ген *Rlm4*. С использованием ДНК-маркера BN204 была проанализирована рабочая коллекция, включающая 22 сорта и 39 сортообразцов рапса. Результаты ПЦР позволили установить, что количество индивидуальных растений с геном устойчивости *Rlm4* было выше, чем количество устойчивых форм, охарактеризованных путем заражения листовых эксплантов расами патогена, несущими последовательность *AvrLm4-7*. Предполагается, что данные индивидуальные растения содержат ген *Rlm4*, однако у них отсутствует ген *Rlm7*.

**Ключевые слова:** маркер-сопутствующая селекция, рапс, гены *Avr*, гены *Rlm*, устойчивость к фомозу

**Для цитирования:** Роль генов *RLM* и *AVRLM* в реализации специфической устойчивости к фомозу у рапса / В. А. Лемеш [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 203–209. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-203-209

**Valiantsina A. Lemesh<sup>1</sup>, Galina V. Mozgova<sup>1</sup>, Yadviga E. Pilyuk<sup>2</sup>, Nikolai E. Horuzhiy<sup>1</sup>, Ekaterina S. Byk<sup>2</sup>, Arina A. Burakova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Research and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Arable Farming, Zhodino, Republic of Belarus

## THE ROLE OF *RLM* AND *AVRLM* GENES IN THE REALIZATION OF RAPE SPECIFIC RESISTANCE TO BLACKLEG

(Communicated by Academician Lubov V. Khotylioiva)

**Abstract.** As part of the study, DNA markers for local races *L. maculans* were identified and found that the *AvrLm4-7* sequence in the selected fungus population is specifically recognized by the resistance *Rlm4* and *Rlm7* genes. The SCAR marker BN204 was identified, which allows us to identify homozygous and heterozygous plants carrying the *Rlm4* gene. The work collection, including 22 varieties and 39 hybrids of rape, was analyzed using the DNA marker BN204. PCR results allowed us to establish that the number of individual plants with the resistance *Rlm4* gene was higher than the number of stable forms characterized by the infection of leaf explants with pathogen races carrying the *AvrLm4-7* sequence. It is supposed that these individual plants contain the *Rlm4* gene, but they lack the *Rlm7* gene.

**Keywords:** marker assisted selection, rape, *Avr* genes, *Rlm* genes, blackleg resistance

**For citation:** Lemesh V. A., Mozgova G. V., Pilyuk Ya. E., Horuzhiy N. E., Byk E. S., Burakova A. A. The role of *RLM* and *AVRLM* genes in the realization of rape specific resistance to blackleg. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 203–209 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-203-209

**Введение.** Расширение объемов производства культуры рапса *Brassica napus* и насыщение ее в севообороте привело к росту поражаемости посевов болезнями. Наибольшую вредоносность представляет фомоз (сухая гниль капустных), возбудителем которой является грибок *Leptosphaeria maculans* (Desm.) Ges., De Not. с несовершенной стадией *Phoma lingam* Tode, Fries. В мировой практике земледелия данный возбудитель является одним из самых опасных среди остальных бактериальных, грибных и вирусных заболеваний, ежегодно нанося ущерб урожаю на сумму более чем 900 млн долл. США [1].

Устойчивость к фомозу может осуществляться несколькими путями. В литературе они описываются как специфическая устойчивость (в разных источниках – моногенная, качественная, вертикальная устойчивость, устойчивость проростков) и неспецифическая устойчивость (в разных источниках – полигенная, количественная, горизонтальная устойчивость, устойчивость взрослых растений) [1–3].

Взаимодействие растение–патоген при формировании специфической устойчивости описывается как «ген-на-ген» взаимодействие. Основные гены устойчивости (*Rlm* гены) взаимодействуют с генами авирулентности патогена (*Avr*) [1; 4]. Реакция резистентности наблюдается в том случае, когда растение содержит аллель устойчивости (в большинстве случаев доминантный), а возбудитель болезни – комплементарный ему аллель авирулентности (в большинстве случаев рецессивный). В остальных комбинациях аллелей генов проявляется реакция восприимчивости. Эффективность *Rlm*-генов зависит от популяционной структуры гриба *L. maculans*, которая отличается в разных странах и географических регионах, а также от скорости эволюции вирулентных рас паразита [5].

У семейства *Brassicaceae* были охарактеризованы девять генов устойчивости (*Rlm1–Rlm9*) путем идентификации генов авирулентности *AvrLm1–AvrLm9* [6] и эти гены показали высокую эффективность для контроля патогена при контакте с авирулентными популяциями гриба [7]. Вместе с тем рапс зачастую возделывается на больших площадях, что создает высокое селективное давление на популяции гриба [8]. *L. maculans* является патогеном с высокой способностью адаптироваться и преодолевать новые аллели устойчивости хозяина, поскольку сочетает смешанную репродуктивную систему с преобладанием полового размножения, имеет большие размеры популяций и его аскоспоры распространяются на значительные расстояния [9]. Для того чтобы патоген преодолел устойчивость, необходимо от трех до четырех лет.

Разработка методов ДНК-маркирования *Rlm* генов *B. napus* и создание технологии ДНК-скрининга могут позволить значительно упростить и ускорить процедуру отбора устойчивых форм, использовать полученные знания для создания новых устойчивых сортов. Вместе с тем для снижения потерь урожая важным является детальное описание той популяции патогена, которая распространена на рапсовом поле в данный год, проведение оценки частот аллелей авирулентности (*Avr*) в популяции и сочетания *Avr* аллелей в изолятах перед тем, как использовать новый источник устойчивости для скрещивания.

Цель исследования – изучение характера взаимодействия генов *Rlm* растений *B. napus* и *AvrLm* гриба *L. maculans* в условиях Беларуси для выявления аллельных вариантов, определяющих устойчивость к *L. maculans* у растений рапса.

**Материалы и методы исследования.** Материалом для исследований служили образцы ярового и озимого рапса селекции отдела крестоцветных культур НПЦ НАН Беларуси по земледелию и патоген-популяция *Phoma lingam*, собранная на пораженных растениях рапса, выращиваемых на опытном участке НПЦ НАН Беларуси по земледелию в 2016 г. Культивирование и размножение патогена производилось в стерильных условиях в чашках Петри на картофельно-глюкозной питательной среде.

Для выявления устойчивых форм проведено искусственное заражение листовых дисков растений в условиях *in vitro*, искусственное заражение растений в фазе листообразования в фитотронно-тепличном комплексе и в полевых условиях выращенными на питательной среде изолятами *Phoma lingam*.

Для детекции ДНК гриба *L. maculans* были использованы видоспецифичные праймеры к последовательности ДНК в области ITS локуса. Амплификация ITS области проведена согласно Mendes-Pereira и соавт. (2003) [10].

Для детекции гена авирулентности *AvrLm1* использованы внутренние праймеры *AvrLm1 IntU/AvrLm1 IntF* и внешние праймеры *133D2-AVR1U/133D2AVR1L* [11]. Для детекции гена *AvrLm6* – внешние праймеры, расположенные в области промотора и в 3' не транскрибируемой области гена *AvrLm6*: *AvrLm6ext-U* и *AvrLm6ext-L* [12]. Для детекции гена *AvrLm4* – праймеры, один из которых расположен в области промотора гена (*AVR47ext-Up*) и другой, расположенный в 3' не транскрибируемой области гена (*AVR47ext-Lo*) [13]. Для детекции области *AvrLm4–7* использовали пару праймеров, представленную в [14].

С использованием ДНК-маркеров к генам авирулентности патогена было установлено, что в отобранной популяции гриба на выращенных в 2016 г. в полевых условиях растениях рапса основным геном авирулентности являлся ген *AvrLm4*. Поэтому детекцию генов специфической устойчивости растений проводили с использованием SCAR-маркера к аллелям гена *Rlm4* [15].

ПЦР проходила в 25 мкл реакционной смеси, содержащей ПЦР-буфер (650 мМ Трис-НСl, 166 мМ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 % Твин 20, рН 8,8), 0,25 мкМ каждого праймера, 1 мкМ dNTP, 2,5 мМ MgCl<sub>2</sub>, 1 U *Taq*-полимеразы и 100 нг тотальной ДНК. Условия ПЦР для детекции *Phoma lingam*: 50 °С 2 мин; 95 °С 15 мин; 40 циклов 95 °С 15 с, 60 °С 60 с, 72 °С 90 с; 72 °С 7 мин. Условия ПЦР для детекции аллелей *Rlm4* гена *B. napus* L.: 95 °С 5 мин; 35 циклов 94 °С 45 с, 55 °С 45 с, 72 °С 60 с; 72 °С 7 мин. Продукты амплификации выявляли путем электрофоретического разделения в 1,5 %-ном агарозном геле при 100 V в течение 60 мин.

**Результаты и их обсуждение.** Для идентификации рас *L. maculans* и оценки аллелей авирулентности патогена были отобраны популяции гриба, собранные на пораженных растениях рапса, выращиваемых на опытном участке НПЦ НАН Беларуси по земледелию в 2016 г. Популяции были помещены для выращивания в стерильных условиях на чашки Петри.

Из полученного мицелия *L. maculans* выделена геномная ДНК, что подтверждено с помощью видоспецифичных праймеров к области ITS (рис. 1).

При амплификации с праймерами к последовательности гена *AvrLm1* с помощью пары внешних праймеров 133D2-AVR1U/133D2AVR1L ПЦР продукт не детектировался, в то время как идентификация аллелей с помощью пар внутренних праймеров *AvrLm1 IntU/AvrLm1 IntF* приводила к амплификации фрагментов разного размера. Путем снижения содержания Mg в ПЦР-буфере и подбора оптимальных концентраций Mg (0,8–1,5 мМ) удалось детектировать аллель *AvrLm1* только в одном образце (рис. 2, а). Детекция гена *AvrLm6* с помощью пары внешних

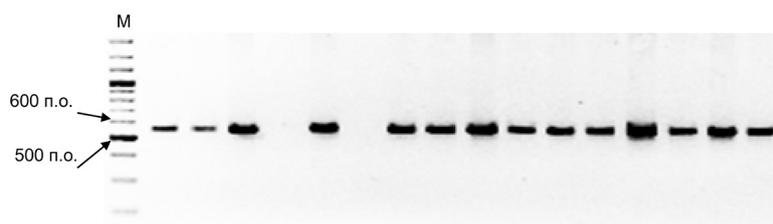


Рис. 1. Электрофореграмма продуктов амплификации популяции *L. maculans* с праймерами к ITS области. М – маркер молекулярного веса 100 bp plus, Fisher Sciences

Fig. 1. Electrophoregram of amplification products of the population *L. maculans* with primers to ITS region. M is the molecular weight markers 100 bp plus, Fisher Sciences

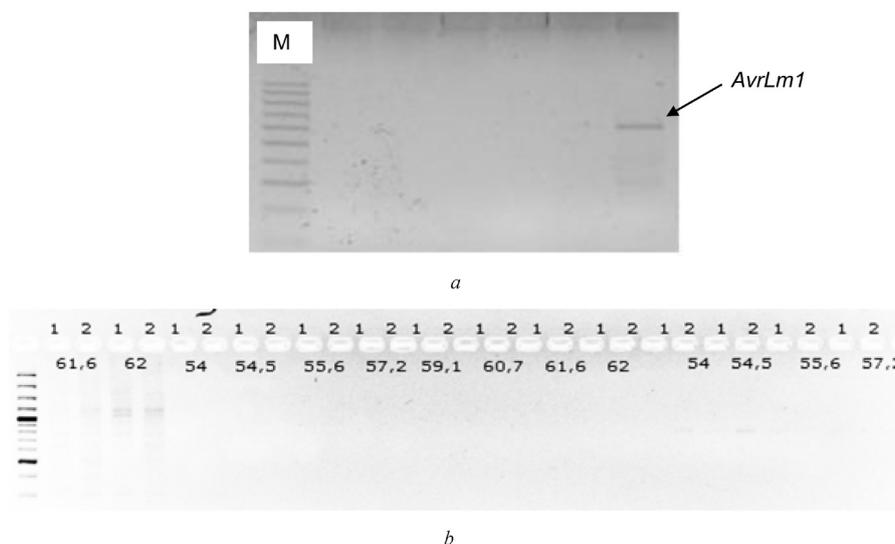


Рис. 2. Идентификация аллелей *AvrLm1* (а) и *AvrLm6* (б). М – маркер молекулярного веса 100 bp, Праймтех

Fig. 2. Identification of *AvrLm1* (a) and *AvrLm6* (b). M is the molecular weight marker 100 bp, Primetech

праймеров, расположенных в области промотора и в 3' не транскрибируемой области гена *AvrLm6*: *AvrLm6ext-U* и *AvrLm6ext-L* не выявила аллели *AvrLm6* в исследуемых образцах (рис. 2, б).

При амплификации с парой праймеров к области *AvrLm4-7* было установлено, что у собранной популяции гриба на растениях рапса, выращиваемых в 2016 г. в полевых условиях, присутствует область, специфически распознаваемая генами устойчивости *Rlm4* и *Rlm7* (рис. 3, а). При амплификации с парой праймеров к гену *AvrLm4* подтверждено, что присутствует аллель *AvrLm4* (рис. 3, б).

Листовые экспланты индивидуальных растений рабочей коллекции рапса были заражены изолятами гриба и дифференцированы устойчивые и чувствительные формы. Из 60 индивидуальных растений проанализированных 26 сортов и сортообразцов 10 оказались устойчивыми к фомозу.

Для детекции аллеля рапса *Rlm4*, определяющего устойчивость к аллелю авирулентности *AvrLm4* гриба, использован SCAR-маркер BN204. Данный ДНК-маркер позволяет детектировать устойчивость к *L. maculans*, относящуюся к группе патогенности 3 (PG3). Было показано, что PG3 обладает вирулентностью на контрольных сортах рапса Westar (не несет аллелей устойчивости к фомозу), а также Glacier (несет гены устойчивости *Rlm2* и *Rlm3*), в то время как сорт

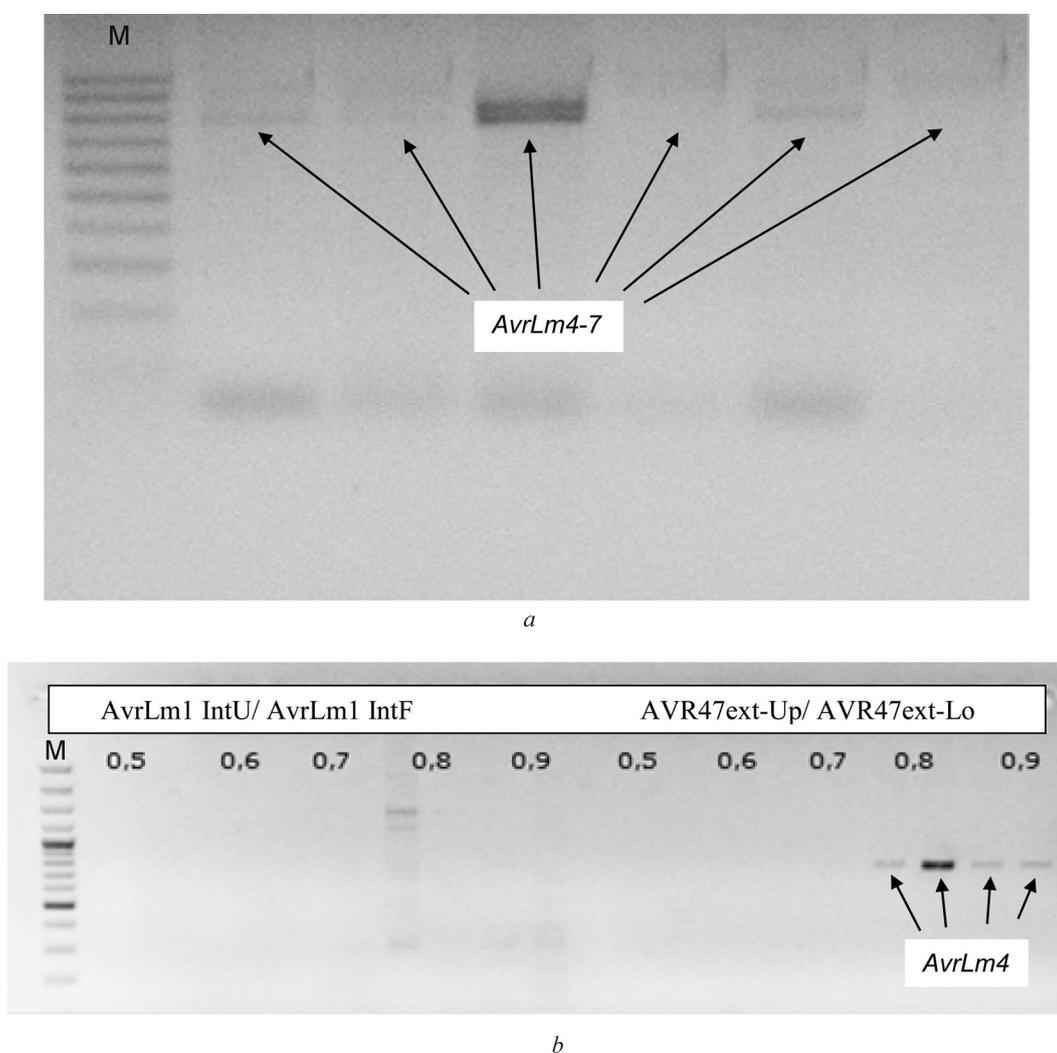


Рис. 3. Идентификация аллелей *AvrLm4* (а, б) и *AvrLm1* (б). а – М – маркер молекулярного веса 100 bp, Праймтех, праймеры 133D2-AVR1U/133D2AVR1L; б – М – маркер молекулярного веса 100 bp plus, Fisher Sciences, праймеры AVR47ext-Up/AVR47ext-Lo

Fig. 3. Identification of *AvrLm4* (а, б) and *AvrLm1* (б): а – М is the molecular weight marker 100 bp, Primetech, primers 133D2-AVR1U/133D2AVR1L; б – М is the molecular weight marker 100 bp plus, Fisher Sciences, primers AVR47ext-Up/AVR47ext-Lo

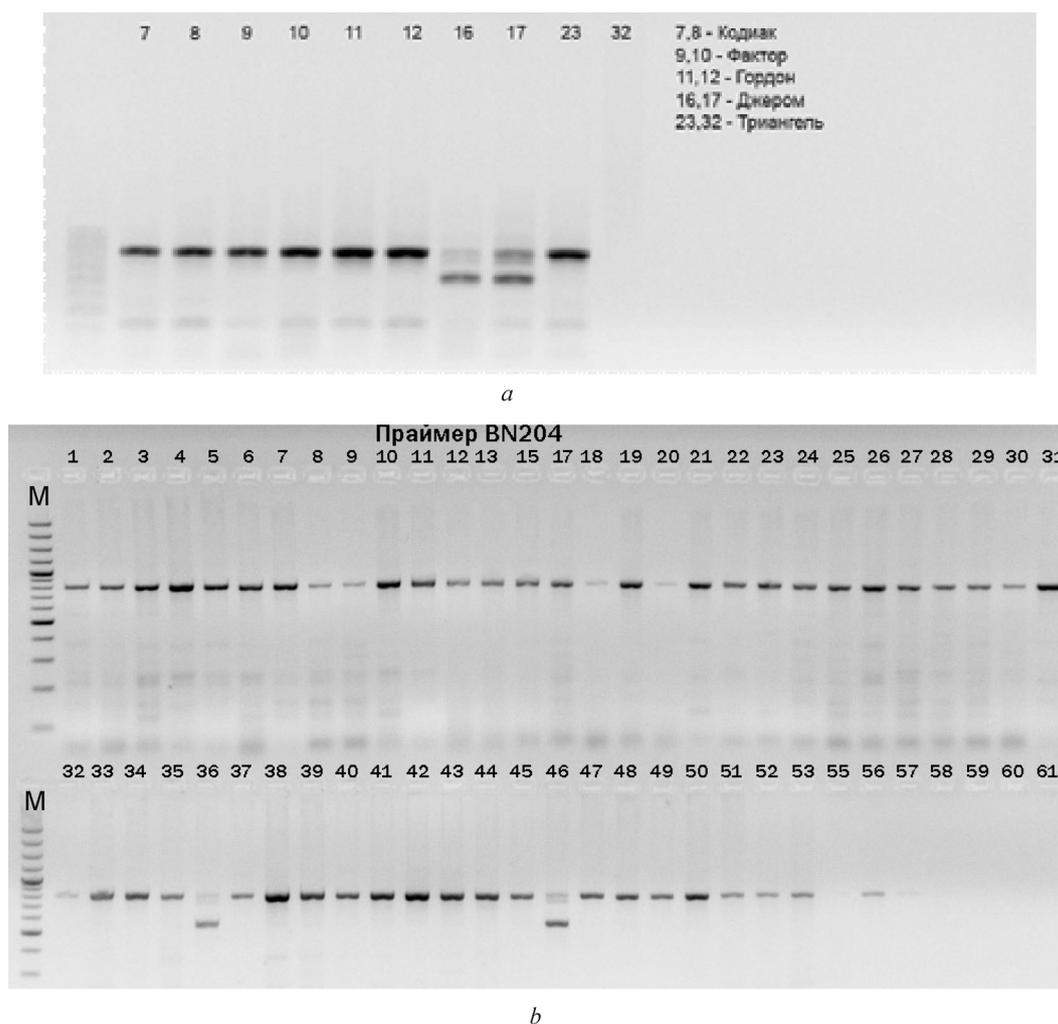


Рис. 4. Детекция устойчивых и чувствительных генотипов к группе патогенности PG3 с помощью SCAR-маркера BN204 на контрольных генотипах (а) и коллекции образцов рапса (b). М – маркер молекулярного веса 100 bp plus, Fisher Sciences

Fig. 4. Detection of stable and sensitive genotypes to the PG3 pathogenicity group using the SCAR-marker BN204 on control genotypes (a) and rape samples (b). M is the molecular weight marker 100 bp plus, Fisher Sciences

Dunkeld устойчив к PG3 и несет ген *Rlm4* (гомозигота по искомой последовательности, размер последовательности – 800 п. о.). Таким образом, наличие последовательности 800 п. о., при анализе с помощью ДНК-маркера BN204, позволяет предполагать наличие гена *Rlm4*, определяющего устойчивость к расе патогена, несущей ген *AvrLm4*.

Использование ДНК-маркера BN204 на контрольных сортах рапса, обладающих устойчивостью к фомозу, позволило выявить гомозиготы (7–12, 23; последовательность размером 800 п. о.) и гетерозиготы (16, 17; последовательности размером 800 и 555 п. о.), устойчивые к PG3 (рис. 4, а).

С использованием ДНК-маркера BN204 была проанализирована рабочая коллекция, включающая 22 сорта и 39 сортообразцов рапса (рис. 4, b). Выявлены индивидуальные растения, несущие ген *Rlm4*. При этом следует отметить, что количество индивидуальных растений, несущих данный аллель (54 растения), было выше, чем количество устойчивых растений, охарактеризованных путем заражения листовых эксплантов расами патогена (10 растений), несущих последовательность *AvrLm4-7*. Можно предположить, что данные формы несут ген *Rlm4*, однако у них отсутствуют ген *Rlm7*.

**Заключение.** В ходе исследования были определены ДНК-маркеры к местным расам патогена и установлено, что в популяции отобранного гриба присутствует последовательность *AvrLm4-7*, которая специфично распознается генами устойчивости *Rlm4* и *Rlm7*.

Показано, что SCAR-маркер BN204 позволяет выявлять гомозиготы и гетерозиготы, несущие ген *Rlm4*. Анализ отобранных путем заражения листовых эксплантов индивидуальных растений позволил выявить формы, несущие ген *Rlm4*. Результаты ПЦР показывают, что количество индивидуальных растений, несущих ген *Rlm4*, было выше, чем количество устойчивых форм, охарактеризованных путем заражения листовых эксплантов расами патогена, несущими последовательность *AvrLm4-7*. Предполагается, что данные индивидуальные растения несут ген *Rlm4*, однако у них отсутствует ген *Rlm7*.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. World-wild importance of phoma stem canker (*Leptosphaeria maculans* and *L. biglobosa*) on oilseed rape (*Brassica napus*) / B. D. H. Fitt [et al.] // *European Journal of Plant Pathology*. – 2006. – Vol. 114, N 1. – P. 3–15. DOI: 10.1007/s10658-005-2233-5
2. Molecular mapping of qualitative and quantitative loci for resistance to *Leptosphaeria maculans* causing blackleg disease in canola (*Brassica napus* L.) / R. Raman [et al.] // *Theor. Appl. Genet.* – 2012. – Vol. 125, N 2. – P. 405–418. DOI: 10.1007/s00122-012-1842-6
3. Major gene and polygenic resistance to *Leptosphaeria maculans* in oilseed rape (*Brassica napus*) / R. Delourme [et al.] // *European Journal of Plant Pathology*. – 2006. – Vol. 114, N 1. – P. 41–52. DOI: 10.1007/s10658-005-2108-9
4. The *Leptosphaeria maculans* – *Leptosphaeria biglobosa* species complex in the American continent / A. Dilmaghani [et al.] // *Plant Pathology*. – 2009. – Vol. 58, N 6. – P. 1044–1058. DOI: 10.1111/j.1365-3059.2009.02149.x
5. Field efficiency of *Brassica napus* specific resistance correlates with *Leptosphaeria maculans* population structure / D. Ansan-Melayah [et al.] // *European Journal of Plant Pathology*. – 1997. – Vol. 103, N 9. – P. 835–841. DOI: 10.1023/a:1008605829110
6. A large scale survey of races of *Leptosphaeria maculans* occurring in oilseed rape in France / M. H. Balesdent [et al.] // *European Journal of Plant Pathology*. – 2006. – Vol. 114, N 1. – P. 53–65. DOI: 10.1007/s10658-005-2104-0
7. Rouxel, T. The stem canker (blackleg) fungus, *Leptosphaeria maculans*, enters the genomic era / T. Rouxel, M. H. Balesdent // *Molecular Plant Pathology*. – 2005. – Vol. 6, N 3. – P. 225–241. DOI: 10.1111/j.1364-3703.2005.00282.x
8. A ten-year survey of populations of *Leptosphaeria maculans* in France a rapid adaptation towards the *Rlm1* resistance gene in oilseed rape / T. Rouxel [et al.] // *European Journal of Plant Pathology*. – 2003. – Vol. 109, N 8. – P. 871–881. DOI: 10.1023/A:1026189225466
9. West, J. S. Population dynamics and dispersal of *Leptosphaeria maculans* (blackleg of canola) / J. S. West, B. D. L. Fitt // *Australasian Plant Pathology*. – 2005. – Vol. 34, N 4. – P. 457–461. DOI: 10.1071/ap05086
10. Molecular phylogeny of the *Leptosphaeria maculans* – *L. biglobosa* species complex / E. Mendes-Pereira [et al.] // *Mycological Research*. – 2003. – Vol. 107, N 11. – P. 1287–1304. DOI: 10.1017/s0953756203008554
11. Lost in the middle of nowhere: the *AvrLm1* avirulence gene of the Dothideomycete *Leptosphaeria maculans* / L. Gout [et al.] // *Mol. Microbiol.* – 2006. – Vol. 60, N 1. – P. 67–80. DOI: 10.1111/j.1365-2958.2006.05076.x
12. Repeat-induced point mutation (RIP) as an alternative mechanism of evolution towards virulence in *Leptosphaeria maculans* / I. Fudal [et al.] // *Molecular Plant-Microbe Interactions*. – 2009. – Vol. 22, N 8. – P. 932–941. DOI: 10.1094/mpmi-22-8-0932
13. *Leptosphaeria maculans* avirulence gene *AvrLm4-7* confers a dual recognition specificity by the *Rlm4* and *Rlm7* resistance genes of oilseed rape, and circumvents *Rlm4*-mediated recognition through a single amino acid change / F. Parlange [et al.] // *Molecular Microbiology*. – 2009. – Vol. 71, N 4. – P. 851–863. DOI: 10.1111/j.1365-2958.2008.06547.x
14. Identifying resistance genes to *Leptosphaeria maculans* in Australian *Brassica napus* cultivars based on reactions to isolates with known avirulence genotypes / S. J. Marcroft [et al.] // *Crop and Pasture Science*. – 2012. – Vol. 63, N 4. – P. 338–350. DOI: 10.1071/cp11341
15. Dusabenyagasani, M. Development of a SCAR marker to track canola resistance against blackleg caused by *Leptosphaeria maculans* pathogenicity group 3 / M. Dusabenyagasani, W. G. D. Fernando // *Plant Dis.* – 2008. – Vol. 92, N 6. – P. 903–908. DOI: 10.1094/pdis-92-6-0903

#### References

1. Fitt B. D. H., Brun H., Barbetti M. J., Rimmer S. R. World-wild importance of phoma stem canker (*Leptosphaeria maculans* and *L. biglobosa*) on oilseed rape (*Brassica napus*). *European Journal of Plant Pathology*, 2006, vol. 114, no. 1, pp. 3–15. DOI: 10.1007/s10658-005-2233-5
2. Raman R., Taylor B., Marcroft S., Stiller J., Eckermann P., Coombes N., Rehman A., Lindbeck K., Luckett D., Wratten N., Batley J., Edwards D., Wang X., Raman H. Molecular mapping of qualitative and quantitative loci for resistance to *Leptosphaeria maculans* causing blackleg disease in canola (*Brassica napus* L.). *Theoretical and Applied Genetics*, 2012, vol. 125, no. 2, pp. 405–418. DOI: 10.1007/s00122-012-1842-6
3. Delourme R., Chèvre A. M., Brun H., Rouxel T., Balesdent M. H., Dias J. S., Salisbury P., Renard M., Rimmer S. R. Major gene and polygenic resistance to *Leptosphaeria maculans* in oilseed rape (*Brassica napus*). *European Journal of Plant Pathology*, 2006, vol. 114, no. 1, pp. 41–52. DOI: 10.1007/s10658-005-2108-9
4. Dilmaghani A., Balesdent M. H., Didier J. P., Wu C., Davey J., Barbetti M. J., Li Hua, Moreno-Rico O., Phillips D., Despeghel J. P., Vincenot L., Gout L., Rouxel T. The *Leptosphaeria maculans* – *Leptosphaeria biglobosa* species complex in the American continent. *Plant Pathology*, 2009, vol. 58, no. 6, pp. 1044–1058. DOI: 10.1111/j.1365-3059.2009.02149.x

5. Ansan-Melayah D., Rouxel T., Bertrand J., Letarnec B., Mendes-Pereira E., Balesdent M. H. Field efficiency of *Brassica napus* specific resistance correlates with *Leptosphaeria maculans* population structure. *European Journal of Plant Pathology*, 1997, vol. 103, no. 9, pp. 835–841. DOI: 10.1023/a:1008605829110
6. Balesdent M. H., Louvard K., Pinochet X., Rouxel T. A large-scale survey of races of *Leptosphaeria maculans* occurring in oilseed rape in France. *European Journal of Plant Pathology*, 2006, vol. 114, no. 1, pp. 53–65. DOI: 10.1007/s10658-005-2104-0
7. Rouxel T., Balesdent M. H. The stem canker (blackleg) fungus, *Leptosphaeria maculans*, enters the genomic era. *Molecular Plant Pathology*, 2005, vol. 6, no. 3, pp. 225–241. DOI: 10.1111/j.1364-3703.2005.00282.x
8. Rouxel T., Penaud A., Pinochet X., Brun H., Gout L., Delourme R., Schmit J., Balesdent M.-H. A ten-year survey of populations of *Leptosphaeria maculans* in France a rapid adaptation towards the *Rlm1* resistance gene in oilseed rape. *European Journal of Plant Pathology*, 2003, vol. 109, no. 8, pp. 871–881. DOI: 10.1023/A:1026189225466
9. West J. S., Fitt B. D. L. Population dynamics and dispersal of *Leptosphaeria maculans* (blackleg of canola). *Australasian Plant Pathology*, 2005, vol. 34, no. 4, pp. 457–461. DOI: 10.1071/ap05086
10. Mendes-Pereira E., Balesdent M.-H., Brun H., Rouxel T. Molecular phylogeny of the *Leptosphaeria maculans* – *L. biglobosa* species complex. *Mycological Research*, 2003, vol. 107, no. 11, pp. 1287–1304. DOI: 10.1017/s0953756203008554
11. Gout L., Fudal I., Kuhn M.-L., Blaise F., Eckert M., Cattolico L., Balesdent M.-H., Rouxel T. Lost in the middle of nowhere: the *AvrLm1* avirulence gene of the Dothideomycete *Leptosphaeria maculans*. *Molecular Microbiology*, 2006, vol. 60, no. 1, pp. 67–80. DOI: 10.1111/j.1365-2958.2006.05076.x
12. Fudal I., Ross S., Brun H., Besnard A.-L., Ermel M., Kuhn M.-L., Balesdent M.-H., Rouxel T. Repeat-induced point mutation (RIP) as an alternative mechanism of evolution towards virulence in *Leptosphaeria maculans*. *Molecular Plant-Microbe Interactions*, 2009, vol. 22, no. 8, pp. 932–941. DOI: 10.1094/mpmi-22-8-0932
13. Parlange F., Daverdin G., Fudal I., Kuhn M.-L., Balesdent M.-H., Blaise F., Grezes-Besset B., Rouxel T. *Leptosphaeria maculans* avirulence gene *AvrLm4-7* confers a dual recognition specificity by the *Rlm4* and *Rlm7* resistance genes of oilseed rape, and circumvents *Rlm4*-mediated recognition through a single amino acid change. *Molecular Microbiology*, 2009, vol. 71, no. 4, pp. 851–863. DOI: 10.1111/j.1365-2958.2008.06547.x
14. Marcroft S. J., Elliott V. L., Cozijnsen A. J., Salisbury P. A., Howlett B. J., Van de Wouw A. P. Identifying resistance genes to *Leptosphaeria maculans* in Australian *Brassica napus* cultivars based on reactions to isolates with known avirulence genotypes. *Crop and Pasture Science*, 2012, vol. 63, no. 4, pp. 338–350. DOI: 10.1071/cp11341
15. Dusabenyagasani M., Fernando W. G. D. Development of a SCAR marker to track canola resistance against blackleg caused by *Leptosphaeria maculans* pathogenisity group 3. *Plant Disease*, 2008, vol. 92, no. 6, pp. 903–908. DOI: 10.1094/pdis-92-6-0903

### Информация об авторах

Лемеш Валентина Александровна – канд. биол. наук, доцент, директор. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: V.Lemesh@igc.by.

Мозгова Галина Валерьевна – канд. биол. наук, руководитель центра. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: G.Mozgova@igc.by.

Пилук Ядвига Эдвардовна – канд. с.-х. наук, доцент, руководитель отдела. НПЦ НАН Беларуси по земледелию (ул. Тимирязева, 1, 222160, Жодино, Республика Беларусь). E-mail: iveya@list.ru.

Хоружий Николай Евгеньевич – мл. науч. сотрудник. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nickolai\_horuzhiy@mail.ru.

Бык Екатерина Сергеевна – науч. сотрудник. НПЦ НАН Беларуси по земледелию (ул. Тимирязева, 1, 222160, Жодино, Республика Беларусь). E-mail: ekaterina-shapel@gambler.ru.

Буракова Арина Александровна – мл. науч. сотрудник. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: A.Burakova@igc.by.

### Information about the authors

Lemesh Valiantsina Alyaksandrauna – Ph. D. (Biology), Assistant professor, Director. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: V.Lemesh@igc.by.

Mozgova Galina Valerievna – Ph. D. (Biology), Head of the Centre. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: G.Mozgova@igc.by.

Pilyuk Yadviga Edvardovna – Ph. D. (Agrarian), Assistant professor, Head of the Department. Research and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Arable Farming (1, Timiriyazev Str., 222160, Zhodino, Republic of Belarus). E-mail: iveya@list.ru.

Horuzhiy Nikolai Evgenievich – Junior researcher. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nickolai\_horuzhiy@mail.ru.

Byk Ekaterina Sergeevna – Researcher. Research and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Arable Farming (1, Timiriyazev Str., 222160, Zhodino, Republic of Belarus). E-mail: ekaterina-shapel@gambler.ru.

Burakova Arina Aleksandrovna – Junior researcher. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: A.Burakova@igc.by.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 595.752.2

DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-210-216

Поступило в редакцию 21.03.2017

Received 21.03.2017

**Н. В. Воронова, М. М. Воробьева, С. В. Буга***Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь***ВЗАИМОСВЯЗЬ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКОЛОГИИ И БИОЛОГИИ ВИДА У ТЛЕЙ  
С ВАРИАБЕЛЬНОСТЬЮ МИТОХОНДРИАЛЬНЫХ ГЕНОВ***(Представлено академиком М. Е. Никифоровым)*

**Аннотация.** В работе приведены результаты сравнительного анализа варибельности нуклеотидных последовательностей генов COI, COII и *cyt b* у тлей (Aphidoidea) из разных экологических групп, а также реализующих различные варианты биологических циклов. Показано, что виды, относящиеся к полифагам с субкосмополитным распространением, являющиеся анологическими на большей части ареала, демонстрируют наибольший уровень варибельности последовательности генов COI, *cyt b* в сравнении с тлями из других эколого-биологических групп.

**Ключевые слова:** тли, Aphidoidea, генетическая варибельность, COI, COII, *cyt b*

**Для цитирования:** Воронова, Н. В. Взаимосвязь особенностей экологии и биологии вида у тлей с варибельностью митохондриальных генов / Н. В. Воронова, М. М. Воробьева, С. В. Буга // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 210–216. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-210-216

**Nina V. Voronova, Maria M. Varabyova, Sergej V. Buga***Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus***THE INTERACTION BETWEEN THE ECOLOGICAL AND BIOLOGICAL TRAITS OF SPECIES IN APHIDS  
AND THE MITOCHONDRIAL GENE VARIABILITY***(Communicated by Academician Mikhail Ye. Nikiforov)*

**Abstract.** The results of comparative analysis of genetic variability of COI, COII, and *cyt b* genes in aphids (Aphidoidea), which differ in ecology and a type of life cycle, are shown in the paper. It is found out that species being anolocyclic polyphagous with subcosmopolite distribution have the highest level of genetic variability of COI and *cyt b* nucleotide sequences comparing to aphids from other ecological and biological groups.

**Keywords:** aphids, Aphidoidea, genetic variability, COI, COII, *cyt b*

**For citation:** Voronova N. V., Varabyova M. M., Buga S. V. The interaction between the ecological and biological traits of species in aphids and the mitochondrial gene variability. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 210–216 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-210-216

**Введение.** Настоящие тли – таксон насекомых, способный служить уникальной моделью для изучения микроэволюционных процессов, что обусловлено набором экологических и репродуктивных особенностей, отличающих тлей от большинства других животных. Надсемейство Aphidoidea включает не менее 5000 видов [1], большинство из которых характеризуется достаточно строгой специализацией в отношении круга растений, которые они могут использовать в качестве кормовых (растений-хозяев), полифенией, двудомностью и облигатным чередованием собственно полового размножения и нескольких циклов партеногенетического размножения, предшествующих ему [2; 3]. Такой биологический цикл вместе с необходимостью «переключения» метаболизма, закономерно сопровождающего смену растения-хозяина у двудомных видов тлей, и жестким естественным отбором на каждом этапе реализации биологического цикла, если не превращает, то приближает этих насекомых к тому, что может быть названо идеальной моделью для изучения эволюционных процессов у животных «в реальном времени» [4].

Возможность сравнить процессы, происходящие на уровне геномов или белок-кодирующих генов у животных, кардинально различающихся такими особенностями биологии и экологии,

как тип размножения, широта ареала, уровень пищевой специализации, представляется крайне интересной с точки зрения изучения того, как именно реализуется эволюция на молекулярном уровне и какие внешние факторы влияют на ее скорость. До сих пор нет удовлетворяющего исследователей ответа на вопрос, какими молекулярными процессами обеспечивается или сопровождается биологический прогресс и, напротив, биологическая стагнация. Хотя очевидно, что различия в экологии и биологии видов определяют силу и направление естественного отбора, действующего на популяции и, как следствие, на вид в целом, влияя также и на скорость закрепления мутаций [5], нередко в работах, выполненных на животных разных таксонов, одним и тем же экологическим факторам придается роль «молекулярно-эволюционных драйверов» или, напротив, они определяются как факторы, замедляющие молекулярную эволюцию таксона. Противоречие в получаемых результатах в этом случае может быть обусловлено отсутствием достаточно полных данных о нуклеотидных последовательностях генов животных, задействованных в конкретном исследовании. В то же самое время нельзя исключить возможность, что характер влияния конкретных биологических или экологических черт на скорость молекулярной эволюции в разных таксонах может действительно различаться, поскольку естественный отбор это сложный, многокомпонентный процесс, причем факторы, определяющие его силу и характер, могут иметь как синергическое, так и противоположно направленное действие.

За последние годы в Международных базах данных нуклеотидных последовательностей был накоплен большой массив информации, позволяющей проводить масштабные сравнения ортологичных генов животных из разных таксонов. Это дало возможность в нашей работе оценить наличие и характер влияния конкретных особенностей биологии и экологии видов тлей на изменчивость нуклеотидных последовательностей гена COI, относящегося к числу высоко консервативных молекулярных маркеров и функционально не связанного с оцениваемыми параметрами биологии и экологии изучаемых видов тлей [6].

**Материалы и методы исследований.** В работе были использованы 7133 нуклеотидные последовательности митохондриальных генов COI, COII и *cyt b* 40 видов тлей, относящихся к 5 семействам: Aphididae, Eriosomatidae, Calaphididae, Chaitophoridae и Lachnidae. Последовательности были расшифрованы авторами (14 видов тлей) или получены из базы данных BOLD (Barcoding of life datasystem) и GenBank NCBI. Все виды тлей, нуклеотидные последовательности которых были использованы в работе, на основании литературных данных разделены на группы в зависимости от широты ареала (субкосмополиты и виды с ограниченным распространением) [7], широты пищевой специализации (полифаги, олигофаги и монофаги) [8; 9] и особенностей биологического цикла (голоциклические и анологичические) [2; 8] (рис. 1).

При этом в процессе формирования выборок проводили контроль точки коллектирования каждого конкретного образца (нуклеотидные последовательности которого включались в вы-

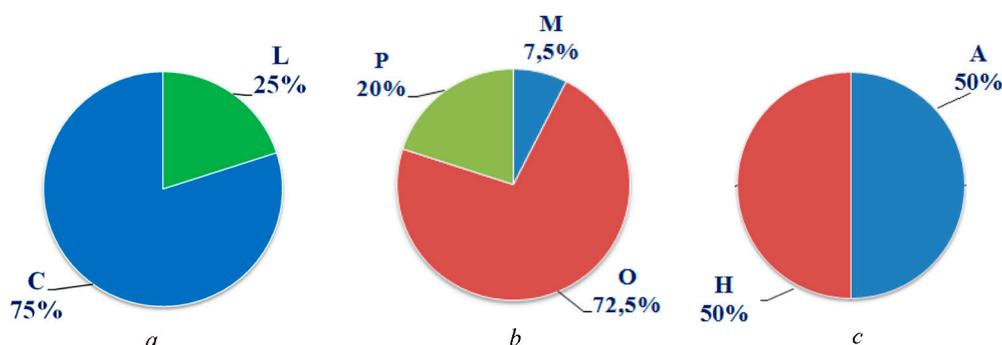


Рис. 1. Диаграмма, отражающая количественное соотношение видов тлей, относящихся к каждой группе в зависимости от широты ареала (a), спектра кормовых растений (b) и варианта биологического цикла (c): L – тли с ограниченным распространением; C – тли с широким (субкосмополитным) распространением; M – монофаги; O – олигофаги; P – полифаги; A – анологичические; H – голоциклические

Fig. 1. The diagram shows the quantitative ratio of the species from each group, according to the width of their areal (a), host-plants spectrum (b), and biological cycle type (c): L – aphids with limited areal; C – aphids with wide (subcosmopolitan) areal; M – monophagous; O – oligophagous; P – polyphagous; A – anholocyclic; H – holocyclic

борку) по картам, представленным в системе BOLD, с тем, чтобы минимизировать вероятность включения в выборку серийных последовательностей, полученных для клонов. В итоге все последовательности каждого вида тлей были получены от образцов, коллектированных в географически удаленных точках мирового ареала вида.

Поскольку число последовательностей, доступных для каждого вида тлей, существенно различалось, для устранения эффекта размера (полноты) выборки на получаемые результаты на основе реальной выборки нуклеотидных последовательностей для каждого вида тлей мы создали по 3 искусственно смоделированные выборки рандомизированно выбранных последовательностей – 18 в каждой реплике, с которыми в дальнейшем проводили расчеты.

В программе MEGA7 провели выбор лучшей модели нуклеотидных замещений, после чего рассчитали внутривидовые генетические дистанции методом максимального правдоподобия (Maximum likelihood) с использованием трехпараметрической модели Тамуры (T92). Сравнение внутривидовых генетических дистанций у тлей из разных групп провели методом многофакторного дисперсионного анализа (ANOVA). Статистически значимыми считали результаты, для которых  $p \leq 0,01$ .

**Результаты и их обсуждение.** На основе гена COI было получено 6990 значений парных внутривидовых генетических дистанций. При этом среднее значение внутривидовой генетической дистанции в группе полифагов было равным  $0,00395 \pm 0,00014$ , при  $p < 0,001$  (здесь и далее первый показатель является средним значением, второй – стандартной ошибкой среднего). У олигофагов и монофагов этот показатель был несколько ниже:  $0,00306 \pm 0,00009$  и  $0,00168 \pm 0,00009$  соответственно, при  $p < 0,001$ . При разбиении общей выборки на виды, для которых двуполое размножение в конце сезона является обязательным, и виды, являющиеся аномоциклическими на большей части ареала, т. е. те, для которых характерен круглогодичный партеногенез, оказалось, что у аномоциклических видов среднее значение внутривидовой генетической дистанции равно  $0,00522 \pm 0,00014$ , в то время как у голоциклических –  $0,00149 \pm 0,00004$ , при  $p < 0,001$ . При сравнении видов с космополитным и субкосмополитным распространением с видами, ареал которых ограничен территорией одного континента, оказалось, что субкосмополитные виды демонстрируют более высокий уровень вариабельности последовательности COI на видовом уровне, нежели виды с ограниченным распространением:  $0,00353 \pm 0,00009$  и  $0,00147 \pm 0,00005$  соответственно, хотя эти различия не являлись статистически значимыми ( $p > 0,05$ ).

Для того чтобы установить, какие конкретно особенности биологии и экологии видов у тлей связаны с высокой дисперсией значений внутривидовой генетической дистанции, был проведен многофакторный дисперсионный анализ с учетом тех же трех факторов: широта спектра кормовых растений, широта ареала и наличие аномоциклических популяций в общем пуле популяций вида. В результате оказалось, что спектр кормовых растений, а точнее, его широта ( $p = 0,000$ ;

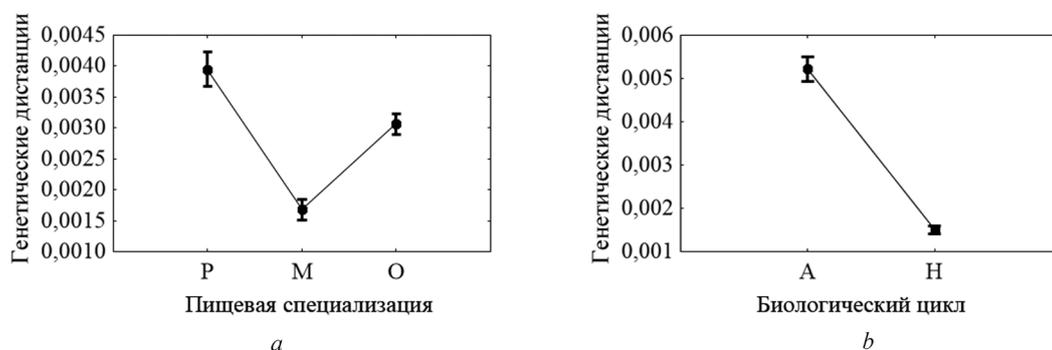


Рис. 2. Средневзвешенные значения парных внутривидовых генетических дистанций, рассчитанные на основе анализа последовательностей гена COI, у тлей с разными спектрами кормовых растений (а) и вариантами биологического цикла (б): Р – полифаги; М – монофаги; О – олигофаги; А – аномоциклические; Н – голоциклические

Fig. 2. Weighted averages of paired intraspecific genetic distances, based on analysis of the COI gene sequences, of aphids with different host-plant spectrum (a) and biological cycle type (b): Р – polyphagous; М – monophagous; О – oligophagous; А – anholocyclic; Н – holocyclic

$F = 54,423$  между монофагами, олигофагами и полифагами) и особенности биологического цикла ( $p = 0,000$ ;  $F = 729,90$  между голоциклическими и анолоциклическими) вносят вклад в формирование внутривидового полиморфизма COI у тлей (рис. 2).

При анализе внутривидовых генетических дистанций, рассчитанных на основе последовательности COI, каких-либо зависимостей обнаружено не было. Значения парных внутривидовых генетических дистанций между группами не различались ни по средним значениям, ни по их дисперсии. Однако по результатам анализа нуклеотидных последовательностей гена *cyt b* (90 значений парных внутривидовых генетических дистанций) также оказалось, что полифаги обладали более высоким уровнем генетической вариабельности ( $0,00661 \pm 0,00085$ ) в сравнении с олигофагами ( $0,00249 \pm 0,00113$ ), а анолоциклические ( $0,00583 \pm 0,00074$ ) – в сравнении с голоциклическими ( $0,00267 \pm 0,00149$ ). Различия, выявленные как между полифагами и олигофагами, так и между анолоциклическими и голоциклическими оказались статистически значимыми ( $p < 0,001$  в обоих случаях). К сожалению, из-за ограниченности выборки последовательностей *cyt b* не удалось сформировать группу монофагов, а также группу видов с ограниченным распространением. Тем не менее, результаты многофакторного дисперсионного анализа находились в соответствии с данными, полученными для последовательности COI (рис. 2).

Следует отметить, что, несмотря на то что в работе использовались нуклеотидные последовательности, принадлежащие видам из 5 различных семейств тлей, наиболее многочисленными во всех выборках были представители семейства Aphididae, поскольку это наиболее крупное и прогрессивное семейство тлей, и именно к Aphididae относится большинство опасных вредителей сельскохозяйственных культур (что и является причиной их наилучшей изученности). В качестве дополнительной проверки полученных нами данных мы создали новые выборки, объединяющие только тлей семейства Aphididae, что, как мы полагаем, исключило потенциальное влияние особенностей изменчивости последовательностей митохондриальных генов в разных таксонах тлей, если таковое существует. Среди тлей семейства Aphididae мы также выделили группы в соответствии с особенностями пищевой специализации, ареалов и биологических циклов. Оказалось, что среди Aphididae тли с субкосмополитным распространением характеризуются более высоким уровнем внутривидового полиморфизма гена COI, в сравнении с видами с ограниченным распространением ( $0,00427 \pm 0,00011$  и  $0,00133 \pm 0,00006$  соответственно, при  $p < 0,001$ ), а анолоциклические – в сравнении с голоциклическими ( $0,00503 \pm 0,00016$  и  $0,00212 \pm 0,00006$  соответственно, при  $p = 0,00$ ). Тли с широкими спектрами кормовых растений (полифаги и олигофаги) обладали более высоким уровнем генетической вариабельности, выраженной в значениях рассчитанных парных генетических дистанций ( $0,00395 \pm 0,00009$ ), чем тли с узкими спектрами кормовых растений (монофаги) ( $0,00114 \pm 0,00009$ ). Различия, выявленные между сравниваемыми выборками, оказались статистически значимыми ( $p < 0,001$ ).

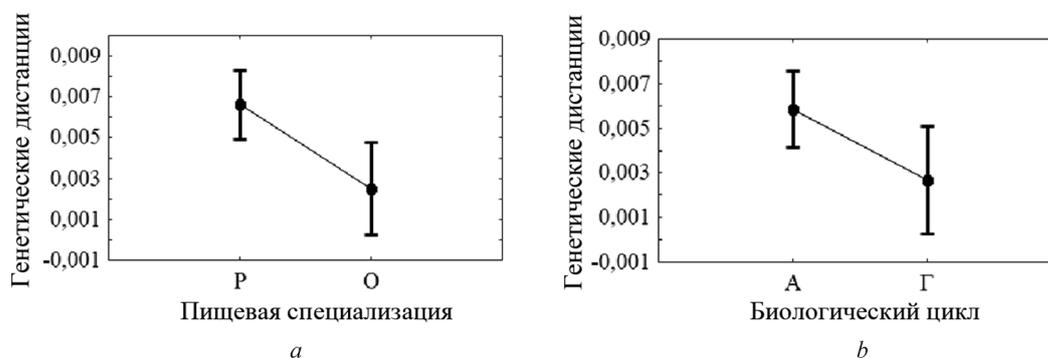


Рис. 3. Средневзвешенные значения парных внутривидовых генетических дистанций, рассчитанные на основе анализа последовательностей гена *cyt b*, у тлей с разными спектрами кормовых растений (а) и вариантами биологического цикла (б): Р – полифаги; О – олигофаги; А – анолоциклические; Г – голоциклические

Fig. 3. Weighted averages of paired intraspecific genetic distances, based on analysis of the *cyt b* gene sequences, of aphids with different host-plant spectrum (a) and biological cycle type (b): Р – polyphagous; О – oligophagous; А – anholocyclic; Г – holocyclic

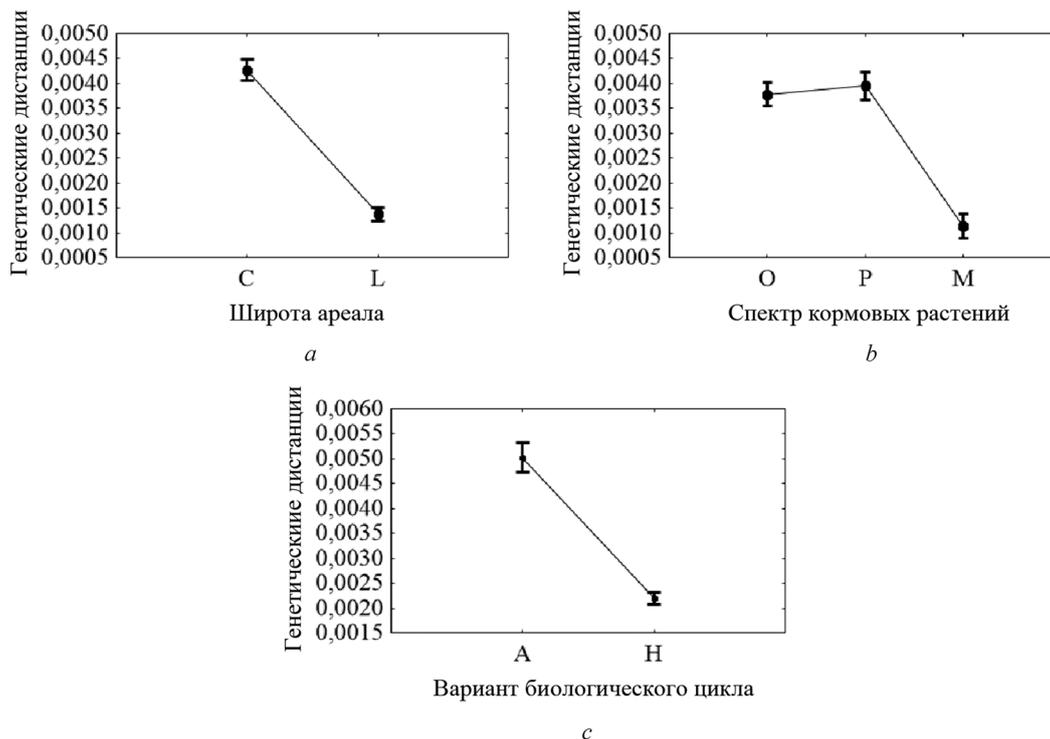


Рис. 4. Средневзвешенные значения парных внутривидовых генетических дистанций, рассчитанные на основе анализа последовательностей гена COI, у тлей с разной шириной ареала (a), спектров кормовых растений (b) и вариантами биологического цикла (c): С – космополиты; L – локально распространенные; О – олигофаги; М – монофаги; Р – полифаги; А – анолициклические; Н – голоциклические

Fig. 4. Weighted averages of paired intraspecific genetic distances, based on analysis of the COI gene sequences, of aphids with different width of the areal (a), host-plant spectrum (b) and biological cycle type (c): C – cosmopolites; L – locally areal; O – oligophagous; M – monophagous; P – polyphagous; A – anholocyclic; H – holocyclic

По результатам многофакторного дисперсионного анализа, широта ареала ( $p = 0,000$ ;  $F = 21,21$  между субкосмополитными и ограниченно распространенными видами), широта спектра кормовых растений ( $p = 0,000$ ;  $F = 32,16$  между полифагами, олигофагами и монофагами) и варианта биологического цикла ( $p = 0,000$ ;  $F = 179,77$  между анолициклическими и голоциклическими) связа-

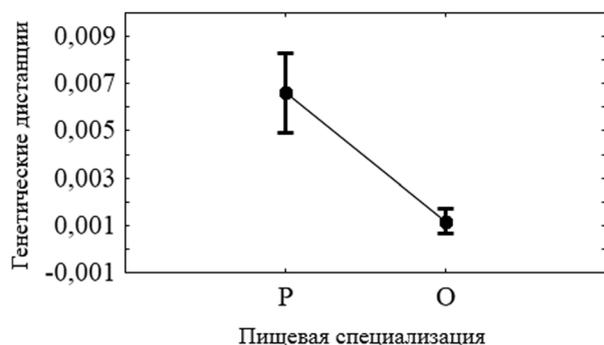


Рис. 5. Средневзвешенные значения парных внутривидовых генетических дистанций, рассчитанные на основе анализа последовательностей гена *cyt b*, у тлей с разными спектрами кормовых растений: О – олигофаги; Р – полифаги

Fig. 5. Weighted averages of paired intraspecific genetic distances, based on analysis of the *cyt b* gene sequences, of aphids with different host-plant spectrum: О – oligophagous; Р – polyphagous

ны с уровнем внутривидового полиморфизма у тлей семейства Aphididae, таким же образом, как это было показано для выборки, содержащей представителей пяти разных семейств Aphidoidea (рис. 3).

Вариабельность генов COII и *cyt b* у тлей, принадлежащих к семейству Aphididae, также различалась. На основе сравнения значений парных внутривидовых генетических дистанций, рассчитанных для последовательностей гена *cyt b*, были выявлены статистически значимые различия между полифагами и олигофагами ( $p = 0,01$ ;  $F = 6,87$ ) (рис. 4); причем полифаги обладали более высоким уровнем внутривидового генетического полиморфизма гена *cyt b*, в сравнении с олигофагами ( $0,00661 \pm 0,00085$  и  $0,00118 \pm 0,00025$  соответственно, при  $p = 0,00$ ), так же, как это было показано для общей выборки.

В семействе Aphididae виды, являющиеся анолоциклическими на большей части ареала, также демонстрировали более высокие значения парных внутривидовых генетических дистанций между последовательностями *cyt b*, в сравнении с голоциклическими ( $0,00583 \pm 0,00074$  и  $0,00042 \pm 0,00021$  соответственно, при  $p = 0,00$ ). Значения внутривидовых генетических дистанций, рассчитанных по последовательности гена COII, так же, как и в общей выборке, каких-либо различий между экологическими и биологическими группами тлей не демонстрировали (рис. 5).

**Заключение.** Сравнительный анализ парных внутривидовых генетических дистанций позволил заключить, что полифаги с субкосмополитным распространением, являющиеся на большей части ареала анолоциклическими, демонстрируют более высокий уровень внутривидового генетического полиморфизма последовательностей митохондриальных генов в сравнении с тлями других групп. Или, говоря иначе, средние значения парных внутривидовых генетических дистанций, рассчитываемых по генам COI и *cyt b*, во многом определяются особенностями биологии и экологии, характерными для конкретного вида тлей.

**Благодарности.** Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договоры № Б17МС-025, Б17-081).

**Acknowledgements.** The research was carried out with the financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grants no. Б17МС-025, Б17-081).

### Список использованных источников

1. Species identification of aphids (Insecta: Hemiptera: Aphididae) through DNA barcodes / R. G. Footitt [et al.] // *Molecular Ecology Resources*. – 2008. – Vol. 8, N 6. – P. 1189–1201. DOI: 10.1111/j.1755-0998.2008.02297.x
2. Буга, С. В. Дендрофильные тли Беларуси / С. В. Буга. – Минск: БГУ, 2001. – 98 с.
3. Ortiz-Rivas, B. Combination of molecular data support the existence of three main lineages in the phylogeny of aphids (Hemiptera: Aphididae) and the basal position of the subfamily Lachninae / B. Ortiz-Rivas, D. Martinez-Torres // *Molecular Phylogenetics and Evolution*. – 2010. – Vol. 55, N 1. – P. 305–317. DOI: 10.1016/j.ympev.2009.12.005
4. Evolutionary and genetic aspects of aphid biology: A review / D. F. Hales [et al.] // *Eur. J. Entomol.* – 1997. – Vol. 94, N 1. – P. 474–487.
5. Vilcinskis, A. *Biology and ecology of aphids* / A. Vilcinskis. – Germany: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. – 282 p.
6. DNA primers for amplification of mitochondrial cytochrome *c* oxidase subunit I from diverse metazoan invertebrates / O. Folmer [et al.] // *Molecular Marine Biology and Biotechnology*. – 1994. – Vol. 3, N 5. – P. 294–299.
7. Fauna Europaea [Electronic resource]. – 2013. – Mode of access: <http://www.fauna-eu.org>. – Date of access: 25.11.2017.
8. Aphids on the World's Plants: An online identification and information guide [Electronic resource]. – 2012. – Mode of access: <http://www.aphid.speciesfile.org/Common/basic/Taxa.aspx?TaxonNameID=1159459>. – Date of access: 15.11.2017.
9. Holman, J. *Host plant catalog of aphids. Palaearctic region* / J. Holman. – Berlin: Springer Science, 2009. – 1216 p.

### References

1. Footitt R. G., Maw H. E. L., Dohlen C. D., Hebert P. D. N. Species identification of aphids (Insecta: Hemiptera: Aphididae) through DNA barcodes. *Molecular Ecology Resources*, 2008, vol. 8, no. 6, pp. 1189–1201. DOI: 10.1111/j.1755-0998.2008.02297.x
2. Buga S. V. *Dendrophilous aphid of Belarus*. Minsk, BSU Publ., 2001. 98 p. (in Russian).
3. Ortiz-Rivas B., Martinez-Torres D. Combination of molecular data support the existence of three main lineages in the phylogeny of aphids (Hemiptera: Aphididae) and the basal position of the subfamily Lachninae. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 2010, vol. 55, no. 1, pp. 305–317. DOI: 10.1016/j.ympev.2009.12.005
4. Hales D. F., Tomiuk J., Woehrmann K., Sunnucks P. Evolutionary and genetic aspects of aphid biology: A review. *European Journal of Entomology*, 1997, vol. 94, no. 1, pp. 474–487.
5. Vilcinskis A. *Biology and ecology of aphids*. Germany, CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. 282 p.
6. Folmer O., Black M., Hoeh W., Lutz R., Vrijenhoek R. DNA primers for amplification of mitochondrial cytochrome *c* oxidase subunit I from diverse metazoan invertebrates. *Molecular Marine Biology and Biotechnology*, 1994, vol. 3, no. 5, pp. 294–299.
7. Fauna Europaea (2013). Available at: <http://www.fauna-eu.org/> (accessed 25 November 2017).
8. Aphids on the World's Plants: An online identification and information guide (2012). Available at: <http://www.aphid.speciesfile.org/Common/basic/Taxa.aspx?TaxonNameID=1159459> (accessed 15 November 2017).
9. Holman J. *Host plant catalog of aphids. Palaearctic region*. Berlin, Springer Science, 2009. 1216 p.

**Информация об авторах**

*Воронова Нина Владимировна* – канд. биол. наук, доцент. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: voronoff@list.ru.

*Воробьева Мария Михайловна* – аспирант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: varabyovamaryia@mail.com.

*Буга Сергей Владимирович* – д-р биол. наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aphids@tut.by.

**Information about the authors**

*Voronova Nina Vladimirovna* – Ph. D. (Biology), Assistant Professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: voronoff@list.ru.

*Varabyova Maria Mikhailovna* – Postgraduate student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: varabyovamaryia@mail.com.

*Buga Sergej Vladimirovich* – D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Department. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aphids@tut.by.

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**МЕДИЦИНА**  
**MEDICINE**

УДК 611.664-006.6:615.28(476)  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-217-227

Поступило в редакцию 22.01.2018  
Received 22.01.2018

**Член-корреспондент С. А. Красный, С. А. Мавричев, А. А. Евмененко, С. В. Тараненко**

*Республиканский научно-практический центр онкологии и медицинской радиологии  
им. Н. Н. Александрова, Минск, Республика Беларусь*

**ОТДАЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЛЕЧЕНИЯ РАКА ЭНДОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РИСКА  
I СТАДИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО ТИПА ОПУХОЛИ**

**Аннотация.** Работа посвящена изучению отдаленных результатов лечения и влияния адъювантной химиотерапии на выживаемость пациенток с раком эндометрия (РЭ) высокого риска I стадии в зависимости от гистологического типа опухоли. В исследование включены 225 пациенток с эндометриоидным раком IBG I стадии и неэндометриоидным раком I стадии (серозная, светлоклеточная, недифференцированная карцинома, карцинома), получавших лечение в Беларуси в 2006–2010 гг. Общая (ОВ), уточненная (УВ) и безрецидивная (БВ) 5-летняя выживаемость при РЭ высокого риска составили  $66,7 \pm 3,2$ ,  $77,4 \pm 2,9$  и  $77,0 \pm 2,9$  %, 10-летняя –  $53,7 \pm 4,5$ ,  $69,7 \pm 4,2$  и  $69,3 \pm 4,2$  % соответственно. Не получено статистически значимых различий в выживаемости в зависимости от морфологического типа опухоли, но при этом эндометриоидная карцинома IBG 3 стадии определена как наиболее благоприятная форма РЭ высокого риска, а недифференцированная карцинома и карциносаркома – самые неблагоприятные формы. Не получено статистически значимых различий по показателям ОВ, УВ и БВ между эндометриоидной карциномой IBG 3 стадии и неэндометриоидными формами РЭ I стадии, но при этом разница в 5-летней выживаемости составила около 10 % в пользу эндометриоидной карциномы. Присоединение адъювантной химиотерапии не улучшило отдаленных результатов лечения по сравнению с комбинированным лечением в целом, а также по отдельности в группах IBG 3 стадии эндометриоидной карциномы и неэндометриоидного РЭ I стадии. При этом в обеих группах разница в 5-летней ОВ составила около 10 % в пользу подгрупп с химиотерапией. Таким образом, вопрос о роли химиотерапии в лечении при РЭ высокого риска не решен и требует дальнейших исследований.

**Ключевые слова:** рак эндометрия I стадии, высокий риск, адъювантное лечение, химиотерапия

**Для цитирования:** Отдаленные результаты лечения рака эндометрия высокого риска I стадии в зависимости от морфологического типа опухоли / С. А. Красный [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 217–227. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-217-227

**Corresponding Member S. A. Krasny, S. A. Mavrichev, A. A. Evmenenko, S. V. Taranenko**

*N. N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**LONG-TERM RESULTS OF TREATMENT OF ENDOMETRIAL CANCER OF HIGH-RISK STAGE I  
DEPENDING ON THE MORPHOLOGICAL TUMOR TYPE**

**Abstract.** The work is devoted to the study of the long-term results of treatment and the effect of adjuvant chemotherapy on the survival of patients with endometrial cancer (EC) of high-risk stage I, depending on the histological tumor type. The study included 225 patients with endometrial cancers of the IBG1 stage and nonendometrioid stage I cancer (serous, clear cell, undifferentiated carcinoma, carcinosarcoma) who received treatment in Belarus in 2006–2010. The overall (OS), cancer-specific (CSS) and disease-free (DFS) 5-year survival in high-risk EC was  $66.7 \pm 3.2$ ,  $77.4 \pm 2.9$  and  $77.0 \pm 2.9$  % 10-year-old –  $53.7 \pm 4.5$ ,  $69.7 \pm 4.2$  and  $69.3 \pm 4.2$  % respectively. There were no statistically significant differences in the survival, depending on the morphological tumor type, but the endometrioid carcinoma of the IBG3 stage is defined as the most favorable form of the high-risk EC, and the undifferentiated carcinoma and carcinosarcoma are the most unfavorable forms. There were no statistically significant differences in OS, CSS and DFS between the endometrioid carcinoma of the IBG3 stage and the nonendometrioid forms of the EC stage I and the difference in the 5-year survival was about 10 % in favor of endometrioid carcinoma. Adjunctive chemotherapy did not improve the long-term outcome of treatment in general, as well as separately in the IBG3 stage of the endometrioid carcinoma stage and the nonendometrioid EC stage I. In the both groups, the difference

in the 5-year OS was about 10 % in favor of the subgroups with chemotherapy. Thus, the question of the role of chemotherapy in treatment with high-risk EC is not resolved and requires further research.

**Keywords:** endometrial cancer of stage I, high risk, adjuvant treatment, chemotherapy

**For citation:** Krasny S. A., Mavrichev S. A., Evmenenko A. A., Taranenko S. V. Long-term results of treatment of endometrial cancer of high-risk stage I depending on the morphological tumor type. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 217–227 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-217-227

**Введение.** К раку эндометрия (РЭ) высокого риска I стадии относят эндометриоидную карциному IBG 3 стадии, а также неэндометриоидные опухоли: серозную, светлоклеточную, недифференцированную карциному и карциносаркому I стадии [1]. Группа высокого риска для этих опухолей определена в связи с тем, что они имеют высокий потенциал к развитию локо-регионарных рецидивов и отдаленных метастазов уже при I стадии заболевания после радикального лечения. Лечение РЭ высокого риска I стадии включает в себя операцию и адъювантные воздействия. Стандартной операцией в настоящее время принято считать простую гистерэктомию с билатеральной сальпинго-оофорэктомией (ГС-БСО), тазовой лимфаденэктомией (ЛАЭ) и оментэктомией. Вопрос о необходимости удаления забрюшинных лимфоузлов, как второй регионарной группы, дискутируется и не решен. Рандомизированные исследования, посвященные этой теме, не проводились, рекомендации основываются на ретроспективных данных [2; 3].

Стандартом адъювантного лечения ранее считалась послеоперационная дистанционная лучевая терапия (ДЛТ) на область таза. Однако неудовлетворительные результаты такого лечения, связанные с генерализацией опухоли, подтолкнули к изучению роли химиотерапии (ХТ) как одного из вариантов адъювантного лечения. Эффективность ХТ изучалась как дополнение к адъювантной лучевой терапии (ЛТ), так и при замене ЛТ на ХТ в ряде исследований. Как оказалось, только в одном исследовании были получены статистически значимые различия в пользу применения ХТ при РЭ высокого риска по показателю 5-летней выживаемости без прогрессирования (78 против 69 %,  $p = 0,009$ ) и тренд по показателю 5-летней общей выживаемости (ОВ) (82 против 78 %,  $p = 0,07$ ) [4]. В остальных исследованиях различий в выживаемости в пользу ХТ не получено [5–7].

На выводах по этим исследованиям основаны рекомендации ведущих сообществ. Так, в рекомендациях Society Gynecologic Oncology (SGO, USA) указано, что ХТ при РЭ I стадии не подтверждается имеющимися доказательствами, роль адъювантной ХТ в сочетании с брахитерапией (БТ) в сравнении с адъювантной ДЛТ должна быть определена в будущих исследованиях [8]. Также в отношении светлоклеточной и серозной карциномы обозначено, что и при этих опухолях роль адъювантной терапии не ясна, а имеющиеся данные получены в ретроспективных исследованиях [9].

В последней редакции рекомендаций National Comprehensive Cancer Network (NCCN, USA) наблюдается другая картина. Так, для эндометриоидной карциномы IBG 3 стадии предлагается 2 варианта адъювантного менеджмента в зависимости от наличия/отсутствия дополнительных факторов риска (возраст, лимфососудистая инвазия, размер опухоли, вовлечение нижнего сегмента тела матки, вовлечение желез цервикального канала): 1 – брахитерапия и/или ДЛТ ± ХТ, 2 – ДЛТ и/или БТ ± ХТ [10]. Для серозной, светлоклеточной, недифференцированной карциномы и карциносаркомы рекомендации включают 3 варианта лечебной тактики: 1 – наблюдение, 2 – ХТ ± БТ, 3 – ХТ ± ДЛТ.

В европейском ESMO-ESGO-ESTRO консенсусе указано, при РЭ высокого риска IBG 3 стадии эндометриоидной карциноме после хирургического стадирования, когда известен статус лимфоузлов, ДЛТ может быть назначена для снижения локо-регионарных рецидивов, БТ может быть назначена для снижения локальных рецидивов, роль ХТ изучается [11]. При серозном и светлоклеточном раке ХТ должна быть рассмотрена как вариант адъювантного лечения, при этом при IA стадии и отсутствии лимфососудистой инвазии нужно рассмотреть вопрос только об адъювантной БТ без ХТ, а при IB стадии может быть рассмотрен вопрос о ХТ. Однако сила и уровень доказательности этих рекомендаций низкие. При недифференцированной карциноме и карциносаркоме рекомендована ХТ, а вопрос о ДЛТ изучается. В июне 2017 г. этими же авторами на сайте ESMO было опубликовано электронное обновление Endometrial Cancer Algorithms, в которых при РЭ IBG 3 стадии эндометриоидной карциноме при известном статусе лимфоузлов

(т. е. при выполнении лимфаденэктомии) рекомендована только адъювантная ДЛТ, а адъювантная БТ может быть рассмотрена как альтернативная опция. При неизвестном статусе лимфоузлов рекомендована адъювантная ДЛТ и может быть назначена ХТ [12].

Таким образом, четкого представления об эффективности ХТ при РЭ высокого риска I стадии в настоящее время нет, однако вопрос о ХТ не снят с повестки и, по всей видимости, это связано с низкой выживаемостью пациенток и сохраняющимся высоким риском прогрессирования в виде отдаленных метастазов. Имеющиеся рекомендации предлагают клиницисту принимать компромиссные решения.

Цель исследования – изучение отдаленных результатов лечения и влияния адъювантной химиотерапии на выживаемость пациенток с РЭ высокого риска I стадии в зависимости от гистологического типа опухоли.

**Материалы и методы исследования.** Материалом для исследования послужили данные о результатах лечения 225 пациенток, страдающих РЭ высокого риска I стадии, получивших лечение в Беларуси за период 2006–2010 гг. Сведения о пациентках получены из белорусского канцер-регистра, по амбулаторным картам уточнены подстадия заболевания, гистологический тип опухоли, степень ее дифференцировки, объем операции, схема лечения, объем и тип ЛТ, судьба пациенток, дата начала и окончания лечения. Стадии и подстадии РЭ приведены в соответствие с классификацией TNM Международного Противоракового Союза и FIGO 2016 г. [13].

Средний возраст пациенток составил  $63,9 \pm 0,7$  года. У 140 (62,2 %) женщин операция с лучевой терапией была дополнена химиотерапией (группа СХТ), в 68 случаях (30,2 %) проведено комбинированное лечение (группа КЛ), 6 пациенткам (2,6 %) выполнена только операция (группа ХЛ), в 11 случаях (4,8 %) – только лучевая терапия (группа ЛТ) (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Виды лечения РЭ высокого риска в Беларуси в 2006–2010 гг.

Table 1. Types of treatment of high-risk EC in Belarus in 2006–2010

| Метод лечения<br>Treatment method | Число пациенток (%)<br>Number of patients (%) | Средний возраст<br>Middle age |
|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| КЛ                                | 68 (30,2)                                     | $67,6 \pm 1,4$                |
| ХЛ                                | 6 (2,6)                                       | $66,0 \pm 7,0$                |
| ЛТ                                | 11 (4,8)                                      | $68,8 \pm 3,1$                |
| СХТ                               | 140 (62,2)                                    | $61,4 \pm 0,8$                |
| Всего                             | 225 (100)                                     | $63,9 \pm 0,7$                |

Примечания: КЛ – комбинированное лечение (операция и лучевая терапия), ХЛ – хирургическое лечение (стандартная операция), ЛТ – лучевая терапия как самостоятельный метод, СХТ – лечение первичных пациенток с использованием химиотерапии.

Note: КЛ – combined treatment (operation and radiation therapy), ХЛ – surgery treatment (standard operation), ЛТ – radiation therapy as an independent method, СХТ – chemotherapy treatment of primary patients.

При КЛ использовали пред- и/или послеоперационную ЛТ, оперативное лечение в объеме стандартной (ХС) или расширенной операции (ХР) (табл. 2). Предоперационная ЛТ проведена в виде предоперационной брахитерапии (ПБТ) однократным сеансом в разовой очаговой дозе 13,5 Гр накануне операции, послеоперационная – в виде дистанционной лучевой терапии (ДЛТ) обычными фракциями по 2 Гр до суммарной очаговой дозы (СОД) 40–44 Гр на область малого таза с включением регионарных зон (тазовых лимфоузлов). Стандартная операция включала в себя простую гистерэктомию с билатеральной сальпинго-оофорэктомией (ГС-БСО). Расширенная операция включала в себя помимо ГС-БСО тотальную тазовую лимфаденэктомию (ЛАЭ). В группе СХТ к описанным методикам была добавлена химиотерапия (ХТ), которая проведена по стандартным схемам в стандартной дозировке: паклитаксел/карбоплатин или доксорубицин/цисплатин. При карциносаркоме использованы отдельные схемы ХТ. Хирургическое лечение выполнено в объеме стандартной операции (ХС). Лучевая терапия проведена в виде ДЛТ 5 пациенткам (45,4 %), в виде сочетанной лучевой терапии (СЛТ) – 5 женщинам (45,4 %) и в виде контактной ЛТ – 1 человеку (9,2 %).

Т а б л и ц а 2. Морфологические типы РЭ высокого риска

T a b l e 2. Morphological types of high-risk EC

| Гистологический тип<br>Histological type | Число случаев (%)<br>Number of cases (%) |
|--|--|
| Эндометриоидная карцинома IBG 3 стадия   | 148 (65,8)                               |
| Серозная карцинома                       | 5 (2,2)                                  |
| Светлоклеточная карцинома                | 43 (19,1)                                |
| Недифференцированная карцинома           | 10 (4,4)                                 |
| Карциносаркома                           | 19 (8,5)                                 |
| Всего                                    | 225 (100)                                |

Морфологически группа высокого риска была представлена низкодифференцированной эндометриоидной карциномой IB стадии, а также всей I стадией серозной, светлоклеточной, недифференцированной карциномой и карциносаркомой (табл. 2).

Расчеты проведены от даты начала лечения и от даты констатации полной ремиссии. Первичной конечной точкой в исследовании считалось время до наступления исхода, рассчитывалась 5-летняя общая, раково-специфическая (уточненная), безрецидивная выживаемость методом Каплан-Мейер. Расчеты проводились с использованием программного пакета Statistica (v. 10.0).

**Результаты и их обсуждение.** Общая (ОВ), уточненная (УВ) и безрецидивная (БВ) 5-летняя выживаемость при РЭ высокого риска составили  $66,7 \pm 3,2$ ,  $77,4 \pm 2,9$  и  $77,0 \pm 2,9$  %, 10-летняя –  $53,7 \pm 4,5$ ,  $69,7 \pm 4,2$  и  $69,3 \pm 4,2$  % соответственно. Показатели 5-летней ОВ, УВ и БВ в зависимости от методов лечения представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Выживаемость при РЭ высокого риска в зависимости от метода лечения

T a b l e 3. Survival in high-risk EC, depending on the method of treatment

| Метод лечения<br>Treatment method | 5-летняя выживаемость (%)<br>5-year survival (%) |                       |                               |
|-----------------------------------|--|-----------------------|-------------------------------|
|                                   | общая<br>overall                                 | уточненная<br>updated | безрецидивная<br>disease-free |
| КЛ                                | $63,2 \pm 5,8$                                   | $78,8 \pm 5,3$        | $78,8 \pm 5,3$                |
| СХТ                               | $72,4 \pm 3,8$                                   | $79,2 \pm 3,5$        | $78,5 \pm 3,5$                |
| ХЛ                                | $4,4 \pm 7,4$                                    | $8,0 \pm 12,4$        | $7,9 \pm 12,4$                |
| ЛТ                                | $32,7 \pm 13,9$                                  | $52,6 \pm 17,7$       | $52,6 \pm 17,7$               |

При этом между двумя основными группами КЛ и СХТ статистически значимых различий не получено, несмотря на то что разница в 5-летней ОВ между ними составила 9,2 % в пользу группы СХТ (табл. 3). Критерий значимости ( $p$ ) между этими группами составил по показателям ОВ – 0,106, УВ – 0,564 и БВ – 0,941. Таким образом, в настоящем ретроспективном исследовании данных о том, что ХТ при РЭ высокого риска улучшает выживаемость, не получено. Однако имеющаяся разница в 5-летней ОВ свидетельствует о том, что для уточнения роли ХТ необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, на основании имеющихся ретроспективных данных приходится констатировать, что ХТ по стандартным методикам не улучшает результатов лечения при РЭ высокого риска. Полученные данные подтверждаются результатами других исследований, в которых ХТ также не показала ожидаемой эффективности. При этом убрать ХТ из рекомендаций при РЭ высокого риска, относящегося к I стадии, никто не решается. Остается ожидать новых препаратов, новых схем лечения, которые четко продемонстрируют преимущество ХТ в выживаемости в ретроспективных и проспективных исследованиях.

Были изучены отдаленные результаты лечения в зависимости от морфологического типа опухоли (рис. 1). Не представлены результаты по серозной карциноме, так как эта морфологическая форма была установлена у 5 пациенток, и все данные по ним цензурированные, т. е. пациентки к настоящему моменту живы.

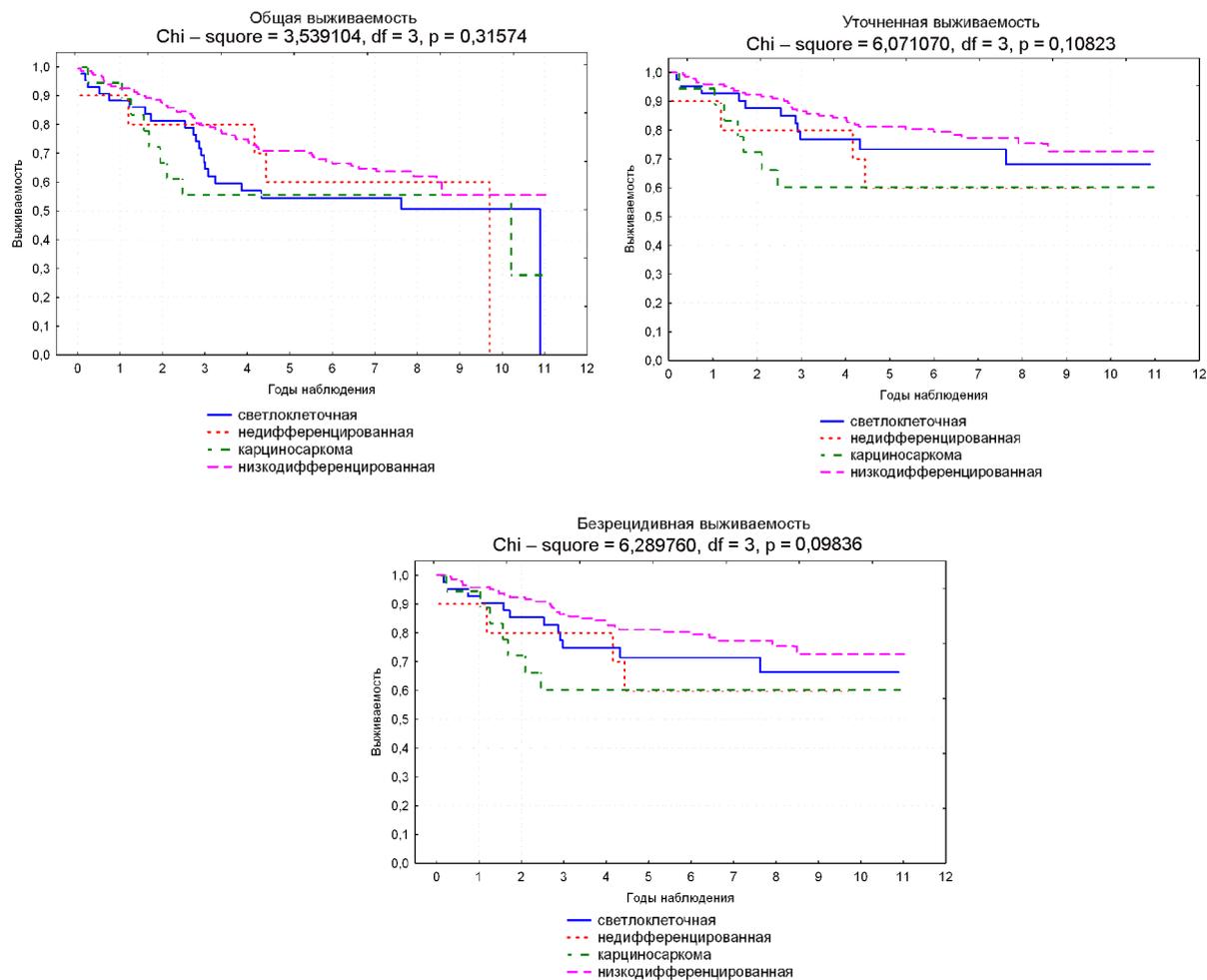


Рис. 1. Выживаемость при РЭ высокого риска в зависимости от морфологического типа опухоли  
 Fig. 1. Survival in high-risk EC, depending on the morphological type of tumor

Как видно на рисунке, критерий значимости ( $p$ ), используемый в данном случае при статистике сравнения более чем двух групп, при расчете ОВ, УВ и БВ показал отсутствие значимых различий в выживаемости. Но при этом кривая выживаемости **IV** стадии эндометриоидной карциномы G3 на всех графиках имеет самый предпочтительный вид, а разница в 5-летней УВ и БВ между этим гистотипом и недифференцированной карциномой и карциносаркомой составила 20 %. Можно ли считать такую разницу клинически значимой? По-видимому, да. Эта разница, пусть и незначимая статистически, является примером разного прогноза в пределах группы высокого риска. И с определенной долей доказательности можно утверждать, что РЭ **IV** стадии эндометриоидная карцинома имеет лучший прогноз по сравнению с остальными морфологическими типами опухоли, относящимися к высокому риску. Точно также можно предположить, что наихудший прогноз среди всех морфологических типов РЭ высокого риска **I** стадии имеет карциносаркома и недифференцированная карцинома, но это предположение ограничено недостаточным числом наблюдений (табл. 4). Прогноз при светлоклеточной карциноме хуже, чем при низкодифференцированной эндометриоидной карциноме **IV** стадии, но, вероятно лучше, чем при карциносаркоме и недифференцированной карциноме. В отношении серозной карциномы из-за недостаточного числа наблюдений сделать какие-то выводы по поводу прогноза на основании настоящего ретроспективного исследования невозможно. Полученные результаты можно интерпретировать осторожно, так как при попарном сравнении различных гистологических типов РЭ высокого риска между собой по показателям ОВ, УВ и БВ статистически значимых различий также не получено (табл. 4). Но эти данные согласуются с **ESMO-ESGO-ESTRO кон-**

Т а б л и ц а 4. Критерий значимости  $p$  отличий при различных гистологических типах РЭ высокого риска I стадииT a b l e 4. Criterion for the significance of  $p$  differences in different histological types of high-risk EC stage I

| Сравниваемые гистологические типы опухоли<br>Comparable histological tumor types              | Показатель значимости $p$<br>Significance indicator $p$ |       |       |
|---|---|-------|-------|
|   | ОВ  | УВ    | БВ    |
| Низкодифференцированная эндометриоидная карцинома IB стадии<br>Серозная карцинома             | 0,127   | 0,244 | 0,239 |
| Низкодифференцированная эндометриоидная карцинома IB стадии<br>Светлоклеточная карцинома      | 0,166   | 0,426 | 0,287 |
| Низкодифференцированная эндометриоидная карцинома IB стадии<br>Недифференцированная карцинома | 0,457   | 0,199 | 0,198 |
| Низкодифференцированная эндометриоидная карцинома IB стадии<br>Карциносаркома                 | 0,273   | 0,086 | 0,086 |
| Серозная карцинома<br>Светлоклеточная карцинома   | 0,059   | 0,191 | 0,173 |
| Серозная карцинома<br>Недифференцированная карцинома  | 0,112   | 0,112 | 0,112 |
| Серозная карцинома<br>Карциносаркома  | 0,078   | 0,092 | 0,092 |
| Светлоклеточная карцинома<br>Недифференцированная карцинома                                   | 0,997   | 0,478 | 0,575 |
| Светлоклеточная карцинома<br>Карциносаркома   | 0,903   | 0,311 | 0,409 |
| Недифференцированная карцинома<br>Карциносаркома  | 0,941   | 0,919 | 0,920 |

П р и м е ч а н и я: ОВ – общая выживаемость; УВ – уточненная выживаемость; БВ – безрецидивная выживаемость.

N o t e: ОВ – overall survival; УВ – updated survival; БВ – disease-free survival.

сенсусом, в котором эндометриоидная карцинома IBG 3 стадии определена как наиболее благоприятная форма РЭ высокого риска, светлоклеточная и серозная карцинома менее благоприятны, а недифференцированная карцинома и карциносаркома – самые неблагоприятные формы [11; 12].

Таким образом, статистически различий в выживаемости в зависимости от гистологических типов опухолей высокого риска в настоящем ретроспективном исследовании не установлено. Несмотря на это, наблюдается тенденция дифференциации выживаемости, при которой эндометриоидный рак IBG 3 стадии имеет лучший прогноз по сравнению с другими морфологическими типами, а недифференцированная карцинома и карциносаркома имеют наихудший прогноз.

В последнее время в научных кругах начинается дискуссия о том, нужно ли РЭ IBG 3 стадии эндометриоидную карциному относить к высокому риску. В связи с чем в одной единственной публикации появилась рекомендация не назначать ХТ при данной стадии и морфологической форме опухоли.

В рамках настоящего исследования было проведено сравнение выживаемости эндометриоидной карциномы IBG 3 стадии со всеми остальными неблагоприятными формами РЭ высокого риска (рис. 2).

В группу с низкодифференцированной карциномой IB стадии вошло 148 пациенток, в группу остальных гистологических типов РЭ высокого риска I стадии – 77 пациенток (табл. 2).

Как видно на рис. 2, статистически значимых различий не получено, но при этом разница в 5-летней ОВ, УВ и БВ составила более 10 %. При увеличении времени наблюдения имеющаяся разница в выживаемости уменьшилась. Начиная с девятого года наблюдения, обе кривые выживаемости вышли на плато с сохраняющейся разницей чуть более 5 % на графиках УВ и БВ.

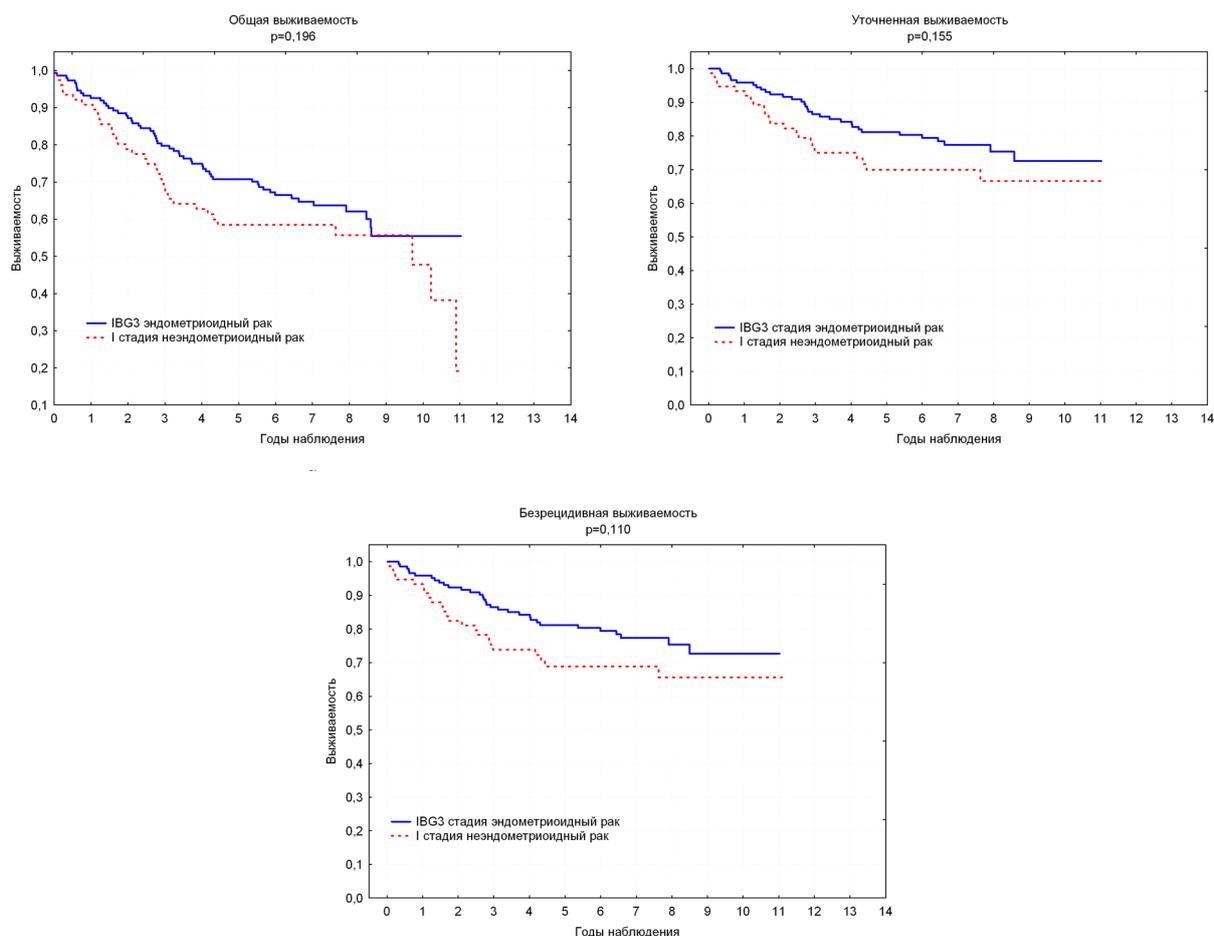


Рис. 2. Сравнительная выживаемость при IB стадии эндометриоидной карциноме G3 и неэндометриоидном РЭ высокого риска I стадии

Fig. 2. Comparative survival in the IB stage of endometrioid carcinoma G3 and non endometrioid EC of high-risk stage I

Полученные результаты не позволили доказать разницу в выживаемости между сравниваемыми группами, однако можно говорить о наличии тенденции к разнице в выживаемости в пользу эндометриоидной карциномы G3 IB стадии на фоне остальных неблагоприятных форм РЭ. Безусловно, необходимы дальнейшие исследования для уточнения места низкодифференцированной эндометриоидной карциномы IB стадии в прогностической классификации РЭ. Но уже сейчас предварительно можно предположить, что РЭ высокого риска I стадии представляет собой также неоднородную в прогностическом плане группу. Из всех морфологических типов наиболее благоприятной, опять-таки предположительно, можно считать эндометриоидную карциному G3 IB стадии.

Так как ключевым моментом инициации определения риска и группы риска является в конечном итоге подбор оптимальной схемы лечения, каждая из исследуемых групп была разделена на подгруппы в зависимости от метода лечения, т. е. на подгруппы КЛ и СХТ. В группе с РЭ IB G3 стадии эндометриоидной карциномой подгруппу КЛ составили 45 пациенток, подгруппу СХТ – 94 женщины. В группе остальных неблагоприятных морфологических типов РЭ высокого риска I стадии подгруппу КЛ составили 23 пациентки, подгруппу СХТ – 46 человек. В подгруппах была проведена сравнительная оценка по показателям ОВ, УВ и БВ (рис. 3 и 4).

Как видно на рис. 3, 4, кривые имеют практически одинаковый вид, статистически значимых различий не получено как в первой, так и во второй группе, но при этом разница по показателю 5-летней ОВ в обоих случаях достигает 10 % в пользу подгруппы СХТ. А кривые выживаемости

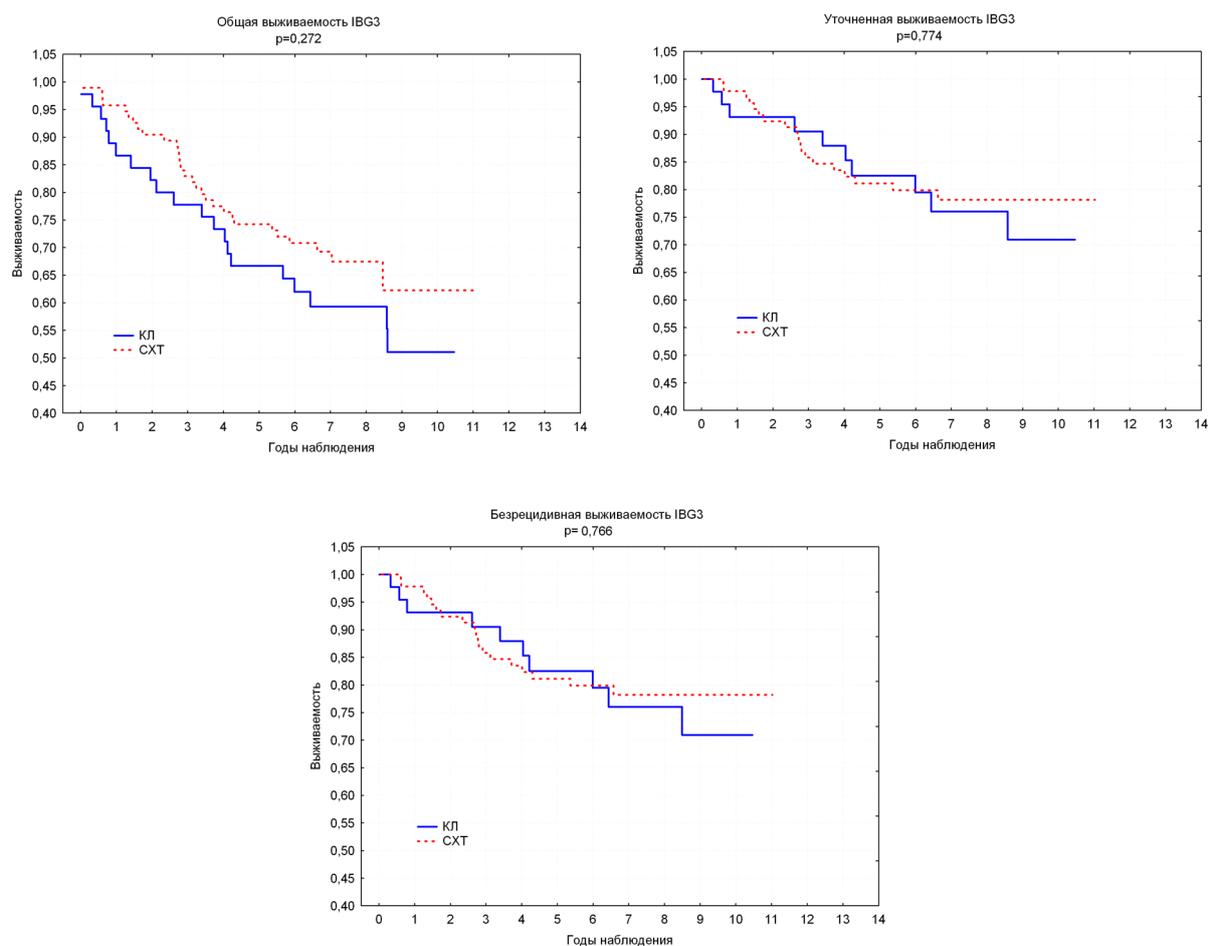


Рис. 3. Выживаемость при РЭ G3 IB стадии эндометриоидной карциноме в зависимости от метода лечения  
 Fig. 3. Survival at the EC of the G3 IB stage of endometrioid carcinoma, depending on the method of treatment

на графиках УВ и БВ практически совпадают. Таким образом, убедительных данных в пользу ХТ при РЭ высокого риска на основании настоящего исследования не получено, однако утверждать, что ХТ в этой группе не показана, также нет оснований. Неоднозначная картина на графиках ОВ, с одной стороны, и УВ и БВ – с другой, свидетельствует о том, что необходимо продолжить исследования в этом направлении с большим числом пациенток в подгруппах.

Если касаться вопроса эффективности ХТ в обеих группах, разделенных по морфологии опухоли, то на рис. 3 и 4 прослеживается практически идентичная картина кривых выживаемости в подгруппах СХТ и в сравнении их с подгруппами КЛ, т. е. РЭ G3 IB стадии эндометриоидная карцинома ведет себя также, как все неблагоприятные гистологические типы РЭ с незначительной разницей в 5-летней выживаемости в 5 % в свою пользу в обеих подгруппах КЛ и СХТ. Это значит, что если в настоящее время при серозном, светлоклеточном, недифференцированном РЭ, а также при карциносаркоме отказаться от назначения ХТ нет оснований, практически идентичность выживаемости и динамики ее снижения при эндометриоидной карциноме G3 IB стадии с перечисленными гистотипами, не позволяет этого сделать и при РЭ G3 IB стадии эндометриоидной карциноме. Возможно, еще не накоплено достаточно клинического и эпидемиологического материала, чтобы принимать окончательное решение, но отказ от ХТ при этой морфологической форме опухоли в настоящее время можно считать поспешным решением.

Отсутствие статистически значимых различий между подгруппами СХТ и подгруппами КЛ наглядно продемонстрировало, что IB стадии G3 эндометриоидную карциному наряду с неблагоприятными гистологическими типами следует относить к РЭ высокого риска.

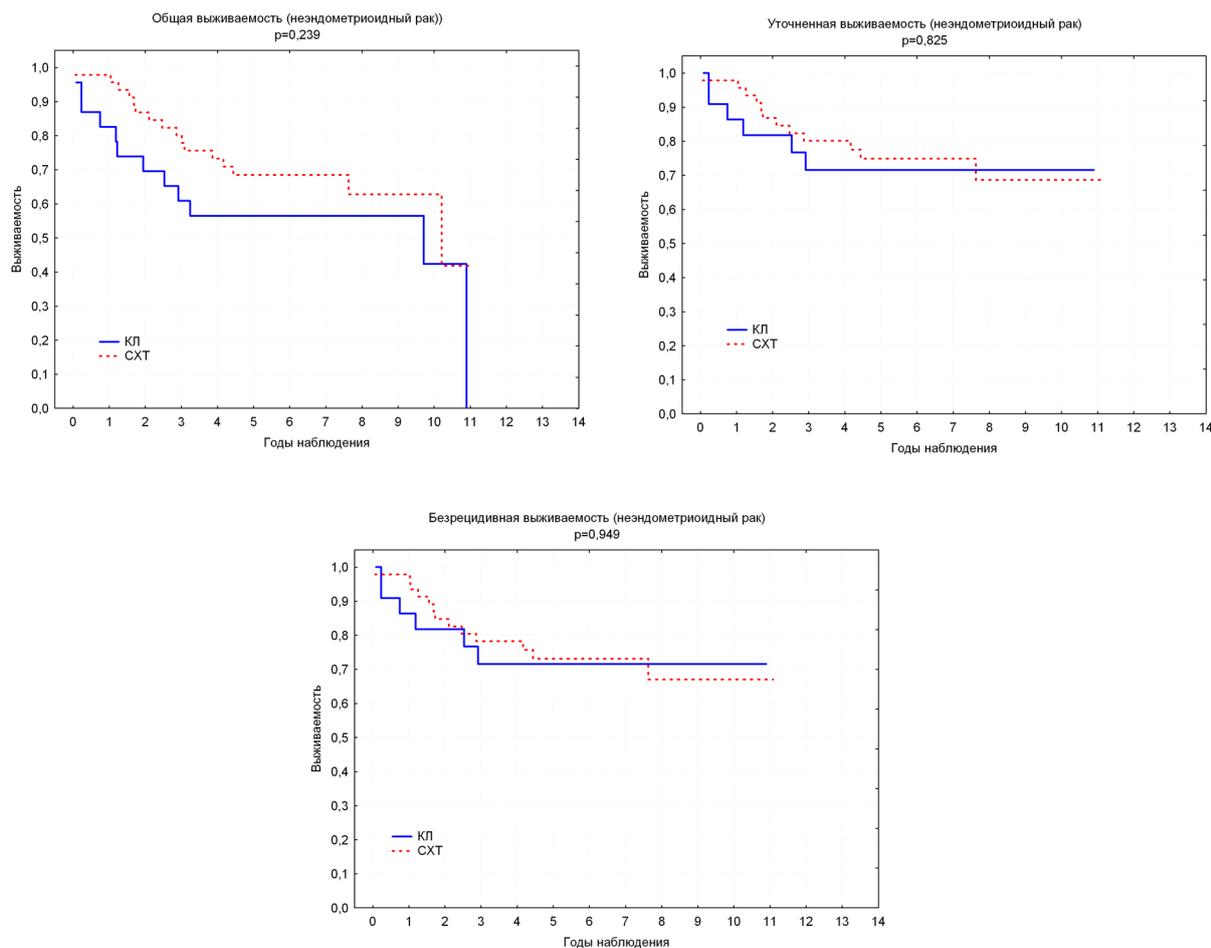


Рис. 4. Выживаемость при неэндометриоидном РЭ высокого риска I стадии в зависимости от метода лечения

Fig. 4. Survival in non endometrioid EC of high-risk stage I, depending on the method of treatment

**Заключение.** Морфологическая гетерогенность РЭ высокого риска I стадии, несмотря на отсутствие между гистологическими типами статистически значимых различий, позволяет сделать предварительные выводы о том, что наиболее благоприятной формой можно считать низкодифференцированную эндометриоидную карциному IV стадии, а самыми неблагоприятными – недифференцированную карциному и карциносаркому. Прогностически серьезная и светлоклеточная карцинома заняли промежуточное положение.

Не получено статистически значимых различий по показателям ОВ, УВ и БВ между эндометриоидной карциномой G3 IV стадии и неэндометриоидными формами РЭ I стадии, но при этом разница в 5-летней выживаемости составила около 10 % в пользу эндометриоидной карциномы, что еще раз подтвердило ее более благоприятный прогноз.

Присоединение адъювантной ХТ не улучшило отдаленных результатов лечения по сравнению с КЛ в целом, а также по отдельности в группах IV стадии G3 эндометриоидной карциномы и неэндометриоидном РЭ I стадии. При этом в обеих группах разница в 5-летней ОВ составила около 10 % в пользу подгрупп СХТ. Таким образом, вопрос о роли ХТ в лечении при РЭ высокого риска не решен и требует дальнейших исследований.

#### Список использованных источников

1. Malkasian, G. D. Carcinoma of the endometrium: effect of stage and grade on survival / G. D. Malkasian // Cancer. – 1978. – Vol. 41, N 3. – P. 996–1001. DOI: 10.1002/1097-0142(197803)41:3%3C996::aid-cnrcr2820410330%3E3.0.co;2-a

2. Trimble, E. L. Lymph node sampling and survival in endometrial cancer / E. L. Trimble, C. Kosary, R. S. Park // *Gynecol. Oncol.* – 1998. – Vol. 71, N 3. – P. 340–343.
3. Systematic lymphadenectomy for survival in patients with endometrial cancer: a meta-analysis / H. S. Kim [et al.] // *Jpn. J. Clin. Oncol.* – 2012. – Vol. 42, N 5. – P. 405–412. DOI: 10.1093/jjco/hys019
4. Sequential adjuvant chemotherapy and radiotherapy in endometrial cancer—results from two randomised studies / T. Hogberg [et al.] // *Eur. J. Cancer.* – 2010. – Vol. 46, N 13. – P. 2422–2431. DOI: 10.1016/j.ejca.2010.06.002
5. Doxorubicin as an adjuvant following surgery and radiation therapy in patients with high-risk endometrial carcinoma, stage I and occult stage II: a Gynecologic Oncology Group Study / C. P. Morrow [et al.] // *Gynecol. Oncol.* – 1990. – Vol. 36, N 2. – P. 166–171. DOI: 10.1016/0090-8258(90)90166-i
6. Randomized phase III trial of pelvic radiotherapy versus cisplatin-based combined chemotherapy in patients with intermediate- and high-risk endometrial cancer: a Japanese Gynecologic Oncology Group study / N. Susumu [et al.] // *Gynecol. Oncol.* – 2008. – Vol. 108, N 1. – P. 226–233. DOI: 10.1016/j.ygyno.2007.09.029
7. Adjuvant chemotherapy vs radiotherapy in high-risk endometrial carcinoma: results of a randomised trial / R. Maggi [et al.] // *Br. J. Cancer.* – 2006. – Vol. 95, N 3. – P. 266–271. DOI: 10.1038/sj.bjc.6603279
8. Endometrial cancer: a review and current management: part II. SGO Clinical Practice Endometrial Cancer Working Group / W. M. Burke [et al.] // *Gynecol. Oncol.* – 2014. – Vol. 134, N 3. – P. 393–402. DOI: 10.1038/sj.bjc.6603279
9. The importance of chemotherapy and radiation in uterine papillary serous carcinoma / A. N. Viswanathan [et al.] // *Gynecol. Oncol.* – 2011. – Vol. 123, N 3. – P. 542–547. DOI: 10.1016/j.ygyno.2011.09.005
10. Uterine Neoplasms, Version 1.2018, NCCN Clinical Practice Guidelines in Oncology / Wui-Jin Koh [et al.] // *Journal of the National Comprehensive Cancer Network.* – 2018. – Vol. 16, N 2. – P. 170–199. DOI: 10.6004/jnccn.2018.0006
11. ESMO-ESGO-ESTRO Consensus Conference on Endometrial Cancer: diagnosis, treatment and follow-up / N. Colombo [et al.] // *Int. J. Gyn. Cancer.* – 2016. – Vol. 26, N 1. – P. 2–30. DOI: 10.1097/igc.0000000000000609
12. eAupdate: Endometrial Cancer Algorithms [Electronic resource] / N. Colombo [et al.]. – 2017. – Mode of access: <http://www.esmo.org/Guidelines/Gynaecological-Cancers/ESMO-ESGO-ESTRO-Consensus-Conference-on-Endometrial-Cancer/eUpdate-Algorithms>.
13. TNM Classification of Malignant Tumors / J. D. Brierley [et al.]. – 8 ed. – Wiley Blackwell, 2016. – P. 101–105.

## References

1. Malkasian G. D. Carcinoma of the endometrium: effect of stage and grade on survival. *Cancer*, 1978, vol. 41, no. 3, pp. 996–1001. DOI: 10.1002/1097-0142(197803)41:3%3C996::aid-cnrcr2820410330%3E3.0.co;2-a
2. Trimble E. L., Kosary C., Park R. S. Lymph node sampling and survival in endometrial cancer. *Gynecologic Oncology*, 1998, vol. 71, no. 3, pp. 340–343. DOI: 10.1006/gy.1998.5254
3. Kim H. S., Suh D. H., Kim M. K., Chung H. H., Park N. H., Song Y. S. Systematic lymphadenectomy for survival in patients with endometrial cancer: a meta-analysis. *Japanese Journal of Clinical Oncology*, 2012, vol. 42, no. 5, pp. 405–412. DOI: 10.1093/jjco/hys019
4. Hogberg T., Signorelli M., de Oliveira C. F., Fossati R., Lissoni A. A., Sorbe B., Andersson H., Grenman S., Lundgren C., Rosenberg P., Boman K., Tholander B., Scambia G., Reed N., Cormio G., Tognon G., Clarke J., Sawicki T., Zola P., Kristensen G. Sequential adjuvant chemotherapy and radiotherapy in endometrial cancer—results from two randomised studies. *European Journal of Cancer*, 2010, vol. 46, no. 13, pp. 2422–2431. DOI: 10.1016/j.ejca.2010.06.002
5. Morrow C. P., Bundy B. N., Homesley H. D., Creasman W. T., Hornback N. B., Kurman R., Thigpen J. T. Doxorubicin as an adjuvant following surgery and radiation therapy in patients with high-risk endometrial carcinoma, stage I and occult stage II: a Gynecologic Oncology Group Study. *Gynecologic Oncology*, 1990, vol. 36, no. 2, pp. 166–171. DOI: 10.1016/0090-8258(90)90166-i
6. Susumu N., Sagae S., Udagawa Y., Niwa K., Kuramoto H., Satoh S., Kudo R. Randomized phase III trial of pelvic radiotherapy versus cisplatin-based combined chemotherapy in patients with intermediate- and high-risk endometrial cancer: a Japanese Gynecologic Oncology Group study. *Gynecologic Oncology*, 2008, vol. 108, no. 1, pp. 226–233. DOI: 10.1016/j.ygyno.2007.09.029
7. Maggi R., Lissoni A., Spina F., Melpignano M., Zola P., Favalli G., Colombo A., Fossati R. Adjuvant chemotherapy vs radiotherapy in high-risk endometrial carcinoma: results of a randomised trial. *British Journal of Cancer*, 2006, vol. 95, no. 3, pp. 266–271. DOI: 10.1038/sj.bjc.6603279
8. Burke W. M., Orr J., Leitao M., Salom E., Gehrig P., Olawaiye A. B., Brewer M., Boruta D., Vilella J., Herzog T., Abu Shahin F. Endometrial cancer: a review and current management: part II. SGO Clinical Practice Endometrial Cancer Working Group. *Gynecologic Oncology*, 2014, vol. 134, no. 3, pp. 393–402. DOI: 10.1038/sj.bjc.6603279
9. Viswanathan A. N., Macklin E. A., Berkowitz R., Matulonis U. The importance of chemotherapy and radiation in uterine papillary serous carcinoma. *Gynecologic Oncology*, 2011, vol. 123, no. 3, pp. 542–547. DOI: 10.1016/j.ygyno.2011.09.005
10. Koh W.-J., Abu-Rustum N. R., Bean S., Bradley K., Campos S. M., Cho K. R., Chon H. S., Chu C., Cohn D., Crispens M. A., Damast S., Dorigo O., Eifel P. J., Fisher C. M., Frederick P., Gaffney D. K., George S., Han E., Higgins S., Huh W. K., Lurain J. R., Mariani A., Mutch D., Nagel C., Nekhlyudov L., Nickles Fader A., Remmenga S. W., Reynolds R. K., Tillmanns T., Ueda S., Wyse E., Yashar C. M., McMillian N. R., Scavone J. L. Uterine Neoplasms, Version 1.2018, NCCN Clinical Practice Guidelines in Oncology. *Journal of the National Comprehensive Cancer Network*, 2018, vol. 16, no. 2, pp. 170–199. DOI: 10.6004/jnccn.2018.0006

11. Colombo N., Creutzberg C., Amant F., Bosse T., Gonzalez-Martin A., Ledermann J., Marth C., Nout R., Querleu D., Raza M., Sessa C. ESMO-ESGO-ESTRO Consensus Conference on Endometrial Cancer: diagnosis, treatment and follow-up. *International Journal of Gynecological Cancer*, 2016, vol. 26, no. 1, pp. 2–30. DOI: 10.1097/igc.0000000000000609

12. Colombo N., Creutzberg C., Querleu D., Barachona M., Sessa C. *eAupdate: Endometrial Cancer Algorithms*, 2017. Available at: <http://www.esmo.org/Guidelines/Gynaecological-Cancers/ESMO-ESGO-ESTRO-Consensus-Conference-on-Endometrial-Cancer/eUpdate-Algorithms>.

13. Brierley J. D., Gospodarowicz M. K., Wittekind Ch. *TNM Classification of Malignant Tumors*. Wiley Blackwell, 2016, 8 ed., pp. 101–105.

### Информация об авторах

*Красный Сергей Анатольевич* – член-корреспондент, д-р мед. наук, профессор, заместитель директора. РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова (а/г Лесной, 223040, Минский район, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: [sergeykrasny@tut.by](mailto:sergeykrasny@tut.by).

*Мавричев Сергей Анатольевич* – канд. мед. наук, заведующий лабораторией. РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова (а/г Лесной, 223040, Минский район, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: [mavrichev\\_@tut.by](mailto:mavrichev_@tut.by).

*Евмененко Алеся Александровна* – специалист группы статистики и анализа. РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова (а/г Лесной, 223040, Минский район, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: [evmenenkoalesya88@gmail.com](mailto:evmenenkoalesya88@gmail.com).

*Тараненко Сергей Валерьевич* – врач-онколог-хирург. РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова (а/г Лесной, 223040, Минский район, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: [s.taranenka@gmail.com](mailto:s.taranenka@gmail.com).

### Information about the authors

*Krasny Sergey Anatolievich* – Corresponding Member, D. Sc. (Medicine), Professor, Deputy Director. N. N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (Lesnoy, 223040, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: [sergeykrasny@tut.by](mailto:sergeykrasny@tut.by).

*Mavrichev Sergey Anatolievich* – Ph. D. (Medicine), Head of the Laboratory. N. N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (Lesnoy, 223040, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: [mavrichev\\_@tut.by](mailto:mavrichev_@tut.by).

*Evmenenko Alesya Alexandrovna* – specialist of statistic and analysis group. N. N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (Lesnoy, 223040, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: [evmenenkoalesya88@gmail.com](mailto:evmenenkoalesya88@gmail.com).

*Taranenko Sergey Valerievich* – Oncology Surgeon. N. N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (Lesnoy, 223040, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: [s.taranenka@gmail.com](mailto:s.taranenka@gmail.com).

**НАУКИ О ЗЕМЛЕ**  
**EARTH SCIENCES**УДК 551.2(476+553.63)  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-228-235Поступило в редакцию 20.02.2018  
Received 20.02.2018**Член-корреспондент А. В. Кудельский***Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ГАЛОГЕНЕЗ В ПРИПЯТСКОМ ПАЛЕОРИФТЕ**

**Аннотация.** Впервые по-новому рассматривается проблема галогенеза в Припятском внутриконтинентальном палеорифте. Установлены, по меньшей мере, три периода существования в его пределах аридного климата и эвапоритовых бассейнов сгущения морской воды. Однако ни в одном из них концентрация воды не достигало степени сгущения, при которой начинается выпадение каменной соли. Интенсивный галогенез и формирование мощных солевых толщ имели место на ранней ( $D_3^2lv-D_3^2dm$ ) и зрелой ( $D_3^2lb-D_3^2or$ ) стадиях развития рифтового грабена и эксплозивного вулканизма в его пределах, что свидетельствует о тесной генетической взаимосвязи между этими двумя явлениями.

**Ключевые слова:** эксгаляционно-седиментационное соленакопление, мощные солевые толщ, эксплозивный вулканизм

**Для цитирования:** Кудельский, А. В. Галогенез в Припятском палеорифте / А. В. Кудельский // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 228–235. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-228-235

**Corresponding Member Anatoly V. Kudelsky***Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***HALOGENESIS IN THE PRIPYAT PALEORIFT**

**Abstract.** The problem of halogenesis in the Pripyat intercontinental paleorift is considered for the first time in a new fashion. At least, three periods of existence of arid climate and evaporate basins of seawater condensation within paleorift boundaries have been established. However, in none of them the concentration of water reached the salinity degree, at which the precipitation of rock salt begins. The intense halogenesis and accumulation of thick salt formations took place at the early ( $D_3^2lv-D_3^2dm$ ) and mature ( $D_3^2lb-D_3^2or$ ) stages of development of rift graben and explosive volcanism within it; this testifies to a close genetic relationship between these two phenomena.

**Keywords:** exhalation-sedimentation salt accumulation; thick salt formations, explosive volcanism

**For citation:** Kudelsky A. V. Halogenesis in the Pripyat paleorift. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 228–235 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-228-235

**Введение.** Припятский осадочный нефте- и соленосный бассейн связан с одноименным грабенообразным прогибом – одним из крупных тектонических элементов Припятско-Донецкого авлакогена, входящего в систему Сарматско-Туранского линейного элемента земной коры в пределах юго-запада Русской плиты Восточно-Европейской платформы. Формирование Припятского континентального рифта обусловлено позднедевонско-среднекаменноугольным (герцинским) рифтогенезом в пределах докембрийской платформы.

Специфической особенностью тектоники Припятского палеорифта является его угловой излом относительно Днепровского грабена, который по системе северных краевых разломов составляет 15–17°, а по системе южных разломов – порядка 35°. Вследствие вращения крупных

блоков фундамента обе структуры (Припятская и Днепровская) в плане представляют собой клинообразные раздвиги с углом раскрытия в Припятском прогибе около  $20^\circ$  [1] (рис. 1).

В самом палеорифте в результате вращения и раздвигания блоков земной коры также формируются системы раздвиговых клиноформ как зон повышенной деструкции, проницаемости и резкого снижения давлений по всему литосферно-астеносферному и верхнемантийному профилю, особенно значительных у западного ограничения Брагинского выступа. Здесь в поздне-франско-раннефаменское время – главную фазу рифтогенеза – на территории площадью примерно  $35 \times 45$  км практически одновременно действовали десятки вулканов, формируя район активного щелочно-ультраосновного эксплозивного магматизма и верхнемантийно-нижнекорового флюидного тепломассопереноса. По-существу, прибрагинский раздвиг представлял собой гигантский тектонофер [2] – канал, по которому осадочный нефте- и соленосный бассейн «питался» глубинной тепловой энергией и веществом мантийного и нижнекорового происхождения.

Главной фазе рифтогенеза соответствовали максимальные растягивающие напряжения, которые совпадали со временем активного вулканизма и накопления галогенных формаций. Вместе с тем, вращение внутририфтовых геологических структур фундамента приводило к формированию внутририфтовых разломов, «срезанию» отдельных частей пликативных структур, развитию внутририфтовых надвигов и процессов солевой тектоники в виде диапиризма и др. Галогенез и активная вулканическая деятельность проявлялись пульсационно, неоднократно прерываясь нормально-морским сульфатно-глинисто-карбонатным и терригенным осадконакоплением.

В главную фазу рифтогенеза образовалась верхнефранская (евлановско-ливенская) галогенная галитовая формация (мощностью до 1140 м), а также среднефаменская галогенная калиенос-

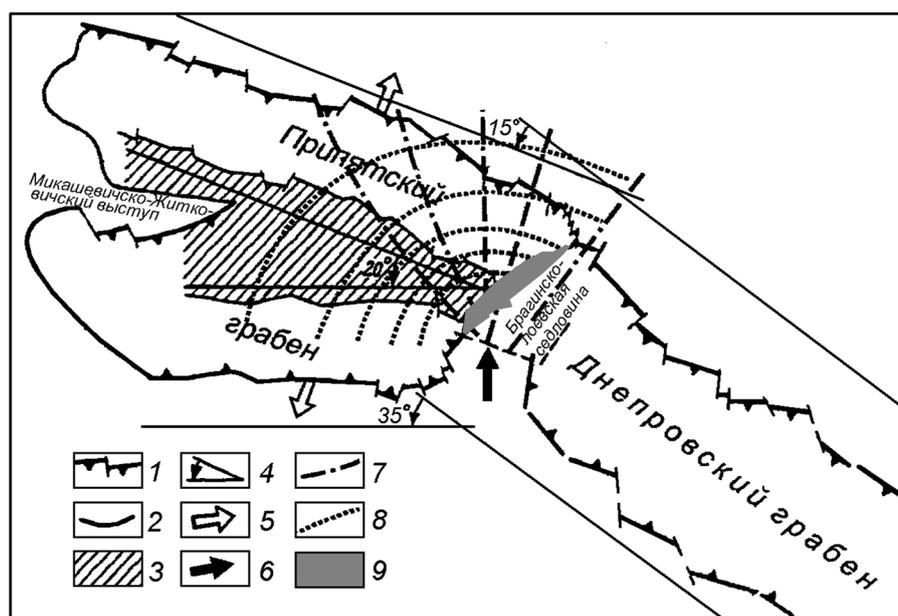


Рис. 1. Тектоническая обстановка в Припятском палеорифте с позиций поступательно-вращательного движения блока Внутреннего грабена [1]: 1 – краевые разломы Припятско-Донецкого авлакогена; 2 – западная граница Припятского палеорифта; 3 – Внутренний грабен; 4 – угол и направление поворота Северо-Припятского и Южно-Припятского краевых разломов по отношению к таковым Днепровско-Донецкого авлакогена; 5 – вектор главных растягивающих напряжений палеорифта; схема динамического влияния Брагинского штампа: 6 – вектор активного усилия; траектория осей: 7 – сжатия, 8 – растяжения, 9 – площади активной вулканической деятельности и развития вулканогенно-осадочных пород

Fig. 1. Tectonic situation in the Pripet paleorift from the standpoints of the translational-rotational movement of the Intercontinental graben block [1]: 1 – boundary faults of the Pripet-Donetsk aulacogen; 2 – Western boundary of the Pripet paleorift; 3 – Intercontinental graben; 4 – angle and the direction of turn of the North-Pripet and South-Pripet boundary faults relative to such of the Dnieper-Donetsk aulacogen; 5 – vector of the main tensile stresses of paleorift; scheme of the dynamic influence of the Bragin stamp: 6 – vector of the active force; trajectory of axes: 7 – compression, 8 – tension, 9 – area of the active volcanic activity and the development of volcanic-sedimentary rocks

но-галитовая (мощностью до 1500 м, в диапирах – до 3250 м) формация и сопряженная с ними щелочно-ультраосновная–щелочно-базальтоидная формация.

Подстилающая нижнюю соленосную субформацию «подсолевая толща» мощностью до 1000 м и более представлена несолевыми доливленскими образованиями верхнего протерозоя, среднего девона и большей части франских отложений. Разделяющая обе соленосные субформации «межсолевая толща» мощностью до и свыше 1000 м сложена несолевыми отложениями нижнего фамена, а «надсолевая толща» представлена осадочными образованиями от верхнего фамена до антропогена. Все без исключения несолевые породы Припятского прогиба сформированы в нормально-морских мелководных условиях.

**Происхождение солевых толщ.** В соответствии с современной классификацией солеродных бассейнов [3; 4] известны три типа галогенеза (таблица): эвапоритового, эксгальционно-осадочного и десцендентно-эвапоритового (рассольно-солевого рециклинга).

*Мелководный эвапоритовый галогенез.* Процесс выпадения солей из морской воды в отшнурованных от океана прибрежных испарительных (эвапоритовых) бассейнах аридных и семиаридных климатических зон человечеству был известен и широко использовался для добычи поваренной соли с незапамятных времен.

Было установлено, что эвапоритовые бассейны галогенеза размещаются в зонах аридного климата и, как правило, в тектонически стабильных регионах, ограничивающих до 40–50 м мощности соленакпления; что осадочные образования эвапоритовых бассейнов всегда полиминеральны и им свойственны, как правило, четко выраженные слоистость и сезонные перерывы в осадконакоплении, а также многочисленные органические остатки, в т. ч. водно-рассольных гидробионтов.

На территории современной Беларуси аридные климатические условия и связанные с ними эвапоритовые бассейны имели широкое распространение, о чем свидетельствуют регионально выдержанные среднедевонские (эйфель) витебско-наровские гипсоносные (по нормально-морским постседиментационным образованиям) толщи, а также месторождение гипса [5], сформированное в пределах Бриневского горста на западе центральной внутренней зоны Припятского палеорифта. Литогеохимическим анализом выявлено еще два продолжительных периода существования аридного климата: верхнедевонский елецко-ливенско-домановичский и средне-верхнефаменский лебедянско-оресский. Однако ни в одном из них не обнаружены бассейны испарительного концентрирования воды до стадии выпадения галита (более 275 г/кг).

*Эксгальционно-осадочный глубоководный галогенез в мелководно-морском бассейне Припятского палеорифта.* Понятное содержание выражения «эксгальционно-осадочный галогенез» означает процесс осаждения во внутририфтовом водном бассейне солевых концентратов, выпадающих из верхнемантийно-нижнекорových высокотемпературных (до 400–500 °С) и высокоминерализованных высоконапорных флюидогазогидротерм в результате резкого снижения давлений, температур и, как следствие, их газосодержания до нормально-морских внутририфтового бассейна.

Вопрос о механизмах, динамике и фазовом состоянии солей, так или иначе передвигающихся по профилю «верхняя мантия–внутририфтовый водный бассейн», до настоящего времени специально не обсуждался, хотя известно несколько точек зрения на этот счет: в виде сверхкрепких рассолов; соль и вулканические породы – это практически синхронно проявляющиеся продукты дифференциации мантийного вещества в зонах растяжения [6]; дно современных рифтовых бассейнов представляет собой «сито», через которое поступает эндогенное вещество не только в виде литогенных продуктов вулканизма, но и в виде гидрогазотермального (флюидного) выноса верхнемантийно-нижнекорového вещества и тепловой энергии в процессе вулкано-плутонической деятельности.

Начало активного вулканизма в Припятском континентальном рифте датируется 360–380 млн лет назад [7]. В последующем развитие рифта сопровождалось интенсивным вулканизмом в течение примерно 20 млн лет, что привело к формированию большей части его осадочной толщи за счет продуктов соленосных верхнемантийно-нижнекорových эксгальциаций.

Основные модели галогенеза (по Г. А. Беленицкой [4] с дополнениями автора)  
 Basic halogenesis models (according to G. A. Belenitskaya [4] with the author's additions)

| Группа моделей<br>Group of models | Тип моделей<br>Model type  | Источник галогенетического вещества<br>Source of halogenetic substance | Вектор поступления<br>Arrival vector | Ведущие процессы и факторы кристаллизации<br>Key processes and crystallization factors  | Причины кристаллизации<br>Crystallization causes  |
|-----------------------------------|--|--|--------------------------------------|---|---|
| Эвапоритовые                      | <i>Мелководно-бассейновые эвапоритовые</i><br>(солевые толщи мощностью от первых метров до первых десятков метров)                   |  |                                      |   |   |
|                                   | Баровая<br>Подготовительных бассейнов<br>Шельфов сатурации<br>Расслоенных рассолов<br>Многократных осушений<br>Сабхи<br>Сухого озера | Поверхностные воды<br>(морские, озерные, речные)                       | Сублатеральный приток                | Испарение, иногда вымораживание   | Удаление растворителя   |
| Инъекционно-осадочные             | <i>Глубоководно-бассейновые эксгальационные</i><br>(солевые толщи мощностью в сотни и тысячи метров)                                 |  |                                      |   |   |
|                                   | Эксгальационно-осадочная   | Эндогенный: мантийно-магматогенные соли и рассолы                      | Восходящая глубинная разгрузка       | Кристаллизация* в результате химических взаимодействий, изменения температуры (при смещении глубинных рассолов и солей с внутририфтовых бассейновыми водами) и давления | Высаливание, кристаллизация менее растворимых соединений – химические барьеры;<br>Снижение растворимости – термобарический барьер |
|                                   | Регенерационная (рассольно-соляного рециклинга): рассольно-осадочная; аллохтонная (галокинетическая)                                 | Глубинно-коровая ремобилизация рассольно-соляных масс                  | Рассольно-солевой рециклинг          |   |   |

Примечание. \* – для аллохтонного (галокинетического) соленакопления – восходящие перемещения солей и их растекание на новых седиментационных уровнях в результате совместного воздействия тектонических, геофлюидных и галокинетических процессов.  
 Note. \* – for alloctonic (halogenetic) salt accumulation – ascending movements of salts and their spreading at new sedimentation levels due to a simultaneous action of tectonic, geofluidic and halokinetic processes.

По данным В. П. Корзуна [8; 9], наиболее мощная верхнедевонская вулканическая деятельность в Припятском прогибе протекала в евлановско-ливенское и лебедянско-данковское время. Начало позднефранского (евлановского) этапа вулканической деятельности и начало этапа мощного соленакопления в Припятском прогибе совпадают. Завершение верхнефранского вулканизма и верхнефранского соленакопления также произошло практически одновременно.

Общая характеристика верхнедевонских вулканитов хорошо просматривается [8] в разрезе Борщевской площади в северо-восточной части прогиба, где под верхней соленосной толщей залегает мощный (свыше 1500 м) комплекс вулканогенных, вулканогенно-осадочных и нормально-осадочных пород. В строении комплекса участвуют две вулканогенно-осадочные толщи – нижняя (2720–3483 м, мощность 763 м), сложенная вулканическими туфами и туфобрекчиями с прослоями эффузивных пород, и верхняя (2050–2460 м, мощность 410 м), также сложенная вулканическими туфами и туфобрекчиями с маломощными прослоями эффузивов.

Обе вулканогенно-осадочные толщи представлены набором близких по петрографическому составу пород. В верхней толще преобладают туфы альбитизированных трахитов – кератофиоров, а в нижней туфы смешанного состава – альбитизированных трахитов и сильно хлоритизированных пород спилитового облика, которые В. П. Корзуном [8] отнесены к кератоспилитам. Структура спилита сформирована узкими длинными лейстами альбитизированного плагиоклаза, промежутки между которыми заполнены хлоритом в ассоциации с кремнистыми радиоляриевыми образованиями.

Для пород спилито-кератофировой формации характерно резко повышенное содержание суммы щелочей (в среднем 11,6 %) при относительно высоком содержании  $K_2O$  (в среднем 5,3 %). По мнению В. П. Корзуна, породы спилито-кератофировой формации района Борщевки «могли сформироваться лишь при наличии... в данном районе глубоких разломов, достигающих очагов магмы в симатическом или сиалическом слое земной коры...» [8, с. 76].

Показательно, что весь комплекс вулcano-плутонических образований не северо-востоке Припятского прогиба сформировался в задонско-елецкое время, когда на всей остальной территории прогиба происходило нормально-морское осадконакопление и формирование межсолевой терригенно-карбонатной формации общей мощностью до 1000 м с парагенезом ангидритов, доломитов, известняков, мергелей, глин, песчаников и алевролитов. Отложения содержат обильную ископаемую фауну брахиопод, пелелипод, гастропод, криноидей, фораминифер, радиолярий, остракод, конодонтов, червей, скелеты рыб.

Таким образом, в Припятском прогибе в различных геолого-структурных условиях независимо, и часто одновременно, формировались как соленосные, так и сульфатно-карбонатно-терригенные бессолевые отложения. При этом в глубоких частях бассейна имел место глубинный галогенез, а на палеоподнятиях и их склонах – нормально морской седиментогенез без каменной соли. Постепенно, по мере заполнения каменной солью палеодепрессий, галогенными образованиями охватываются и гипсометрические выступы, где свойственная им морская сульфатно-карбонатно-терригенная седиментация «сменяется» глубинным соленакоплением (рис. 2).

Лебедянское соленакопление – пример подобного перекомпенсированного глубинно-солевого осадкообразования, обусловленного многими факторами: расчлененностью дна бассейна, высокой интенсивностью дифференцированных тектонических движений и столь же интенсивной разгрузкой верхнемантийно-нижнекоровых, преимущественно хлоридно-натриевых высоконапорных газоводных геофлюидов высокой плотности и температур.

Несомненно, что на этапе активного рифтогенеза тепловое состояние Припятского прогиба характеризовалось очень плотными тепловыми потоками, высокими температурами осадочного чехла и связанной с ними подземной гидросферы, формировавшихся по типу современных активных внутриконтинентальных и срединно-океанических рифтовых систем. В соответствии с этим вполне вероятным сценарием представляют интерес состав и температура современных внутририфтовых эксгаляций.

В сублиматах современных вулканических fumarol устанавливается следующий ряд концентраций:  $Cl > NH_4 > Na-K > Ca-Mg$ . Высочайшие концентрации  $Cl$  (в виде  $HCl$ ) установлены в конденсатах геофлюидов андезитовых вулканов Камчатки, Гватемалы (от первых граммов до

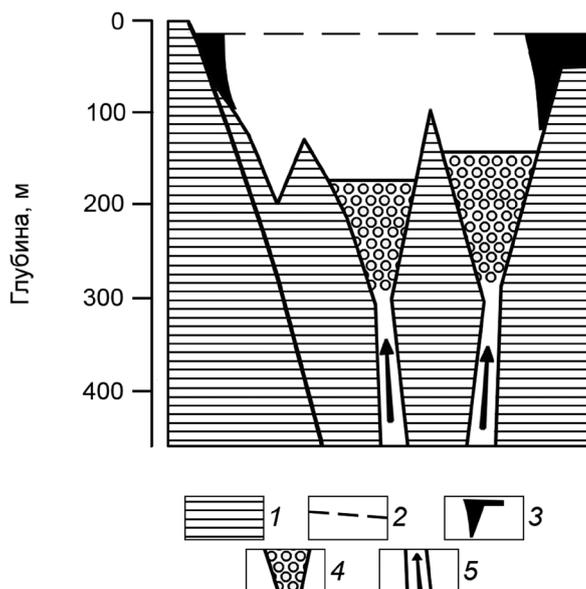


Рис. 2. Принципиальная схема пространственного распределения верхнемантийно-нижнекоровой глубоководной каменной соли и осадочных продуктов испарительного концентрирования морской воды в Припятском палеорифте: 1 – внутририфтовые блоки горных пород; 2 – уровень поверхности внутририфтового морского водоема; 3 – осадочные продукты испарительного концентрирования морской воды; 4 – глубоководная каменная соль; 5 – тектонофер [2] – канал, по которому осадочный нефте- и (или) соленосный бассейн «питается» глубинной тепловой энергией и веществом верхнемантийно-нижнекорового происхождения

Fig. 2. Principal scheme of a spatial distribution of uppermantino-low crust deep-sea rock salt and evaporative concentration sediments of seawater in the Pripyat paleorift: 1 – intrarift rock blocks; 2 – surface level of intrarift seawater; 3 – evaporative concentration sediments of seawater; 4 – deep-sea rock salt; 5 – tectonofer [2] – channel, through which the sedimentary oil- and (or) saline basin is «fed» by deep-sea thermal energy and substance of uppermantino-low crust origin

26 г/л) и мексиканского вулкана Парикутин (до 84 % по объему). Содержание хлора в эксгальциях действующего вулкана Килауэа (Гавайи) при температуре 328 °С достигает 69 г/л [10]. При этом несомненно, что эксгальционное формирование соленосных толщ внутририфтовых бассейнов возможно только при условии высочайшей плотности эксгальций по NaCl, выпадению из которых обязана своим существованием каменная соль палеорифтов. Показателен в этом отношении средний химический состав верхнефранской каменной соли Припятского прогиба (%): KCl 0,02–0,04; NaCl 93,03–98,80; MgCl<sub>2</sub> 0,02–0,05; CaSO<sub>4</sub> 0,75–1,66; CaCl<sub>2</sub> 0,01–0,03; нерастворимый остаток 0,40–5,15; Br 0,0121–0,059 [11]. Химический состав сильвинитов той же верхнефранской соленосной формации представлен (%): KCl 32,90–60,79; NaCl 31,17–55,46; MgCl<sub>2</sub> 0,03–0,06; CaCl<sub>2</sub> – не обнаружено; CaSO<sub>4</sub> 0,42–2,73; нерастворимый остаток 1,12–8,08; Br 0,0286–0,0358.

Об очень высокой плотности соленосных эксгальций, сформировавших соленосные толщи Припятского прогиба, свидетельствует и высочайшая минерализация (500–750 г/л) растворов включений (без учета NaCl) в галите Петриковского месторождения и в белом сильвине из гнезд Старобинского месторождения [11]. Уместно при этом отметить, что и высочайшие для прогиба концентрации Br, изоморфно входящего в решетку калийных минералов, установлены в калийных рудах Петриковского месторождения (0,027–0,290 %, в среднем 0,110–0,170 %).

Температура срединно-океанических гидротерм, в т. ч. и черных курильщиков Восточно-Тихоокеанского поднятия достигает 350–400 °С и, судя по результатам изотопных исследований, может достигать 550 °С [12].

Вертикальное движение снизу вверх подобных высокоминерализованных (до 500–750 г/л), высокотемпературных (до 350–550 °С) и высоконапорных (по-видимому, до сверхгеостатических давлений) соленосных эксгальций (геофлюидов) и их разгрузка вследствие снижения температур и давлений резко повысили температуру осадочного чехла прогиба до 280–380 °С [13; 14], а также температуру вод внутририфтового бассейна до уровней 80–90 °С, вполне благоприятных для выпадения в осадок каменной и калийных солей.

В районах распространения вулканогенно-осадочных пород Припятского прогиба глубинные эксгальции обеспечили также отмеченную В. П. Корзуном [9] скаполитизацию вулканитов – одного из проявлений высокотемпературного метаморфизма с участием соле- и водногазовых растворов с высокой соляной нагрузкой глубинно-эндогенного происхождения.

Если наши данные о чрезвычайно высокой минерализации глубинных эксгальций (до 500–750 г/л) соответствуют палеоусловиям главной фазы рифтогенеза, то в связи с этим следует признать, что вещественный состав внутририфтовых эксгальций почти на 75 % был представлен флюиднофазовым расплавом NaCl и калийных солей и только 25 % их объема составляли литофильные Ca, Mg и другие легко летучие элементы и соединения, а также ионные ассоциации сверхкритической воды, водород, CO<sub>2</sub> и другие газы.

**Заключение.** Таким образом, установлен эксгальционно-осадочный генезис мощных соленосных толщ Припятского внутриконтинентального палеорифта. Помимо вышеизложенных данных об их глубинном верхнемантийно-нижнекоревом происхождении свидетельствует изотопный состав заземленных в солях газов, отсутствие в них слоистости и сезонных перерывов в соленакоплении, а также органических остатков каких-либо водно-рассольных гидробионтов. Источниками калиевых разновидностей солей Старобинского и Петриковского месторождений и пород спилитокератофировой формации представляются магматические камеры, расположенные на глубинах от 100–120 км [15] до 400 км [9].

### Список использованных источников

1. Айзберг, Р. Е. Синрифтовая геодинамика Припятского прогиба / Р. Е. Айзберг, Т. А. Старчик. – Минск: Беларуская навука, 2013. – 146 с.
2. Шейнманн, Ю. М. Очерки глубинной геологии / Ю. М. Шейнманн. – М.: Недра, 1968. – 231 с.
3. Гемп, С. Д. О возможных причинах развития хлоридного галогенеза / С. Д. Гемп // Общие проблемы галогенеза. – М.: Наука, 1985. – С. 48–59.
4. Беленицкая, Г. А. Мертвое море: геология, происхождение, мифы. Часть 2. Происхождение и история развития солей, диапиров и рассолов Мертвого моря / Г. А. Беленицкая // Пространство и время. – 2013. – Т. 3(13). – С. 130–144.
5. Гарецкий, Р. Г. Соленосные формации Беларуси / Р. Г. Гарецкий, Э. А. Высоцкий // Геология и освоение ресурсов галогенных формаций: материалы Междунар. конф. – Пермь, 2001. – С. 107–114.
6. Созанский, В. И. Геология и генезис соленосных образований / В. И. Созанский. – Киев: Навукова думка, 1973. – 200 с.
7. Гавриш, В. К. О связи рифтообразования и вулканизма / В. К. Гавриш, Л. И. Рябчун // Вулканизм и рудные формации Днепровско-Донецкой впадины и Донбасса. – Киев: Навукова думка, 1997. – С. 23–34.
8. Корзун, В. П. О верхнедевонских вулканогенных образованиях района Борщевки / В. П. Корзун // Материалы первой науч. конф. молодых геологов Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1965. – С. 74–76.
9. Корзун, В. П. Верхнедевонская щелочная вулканогенная формация Припятской впадины / В. П. Корзун, А. С. Махнач. – Минск: Наука и техника, 1977. – 162 с.
10. Уайт, Д. Е. Вулканические эманации / Д. Е. Уайт, Г. А. Уоринг // Геохимия современных поствулканических процессов. – М.: Мир, 1965. – С. 9–48.
11. Девонские соленосные формации Припятского прогиба / Е. А. Высоцкий [и др.]; под общ. ред. Р. Г. Гарецкого. – Минск: Наука и техника, 1982. – 208 с.
12. Merlivat, L. Hydrothermal vents waters at 13°N on the East Pacific Rise: isotopic composition and gas concentration / L. Merlivat, E. Pineau, M. Javoy // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1987. – Vol. 84, N 1. – P. 100–108. DOI: 10.1016/0012-821x(87)90180-4
13. Кудельский, А. В. Образование и миграция нефти (термобарические аспекты) / А. В. Кудельский, К. И. Лукашев. – Минск: Вышэйш. шк., 1974. – 134 с.
14. Панов, В. В. Тектонические, геотермические и палеогидродинамические условия Припятского прогиба / В. В. Панов // Проблемы тектоники Припятского прогиба. – Минск: Наука и техника, 1974. – С. 153–158.
15. Ларин, В. Н. Гипотеза изначально гидридной Земли / В. Н. Ларин. – М.: Недра, 1980. – 216 с.

### References

1. Ayzberg R. Ye., Starchik T. A. *Synrift geodynamics of the Pripyat Trough*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013. 146 p. (in Russian).
2. Sheinmann Yu. M. *Essays on deep geology*. Moscow, Nedra Publ., 1968, 231 p. (in Russian).
3. Gemp S. D. On the possible reasons of khlorid-galogenezic development. *General halogenesis problems*. Moscow, Nauka Publ., 1985, pp. 48–59 (in Russian).

4. Belenitskaya G. A. Dead Sea: Geology, Origin, Myths. Part 2. Dead Sea Salts, Brines, and Salt Diapirs Origin and Evolution. *Prostranstvo i vremya = Space and Time*, 2013. no. 3(13), pp. 130–144 (in Russian).
5. Garetskiy R. G., Vysotskiy E. A. Geology and resources of halogen formations. *Problems of formation and integrated development of salt deposits. Proceedings of International Conference*. Perm, Gornyy Institut Publ., 2001, pp. 107–114 (in Russian).
6. Sozansky V. I. *Geology and Genesis of saliferous formations*. Kiev, Navukova Dumka Publ., 1973. 200 p. (in Russian).
7. Gavrish V. K., Ryabchun L. I. On the connection between rift formation and volcanism. *Volcanism and ore formations of the Dnieper-Donetsk Basin and Donbas*. Kiev, Navukova Dumka Publ., 1997, pp. 23–34 (in Russian).
8. Korzun V. P. On the Upper Devonian volcanic formations of the Borschevka region. *Materials of the first scientific conference of young geologists of Belarus*. Minsk, Nauka i tekhnika, 1965, pp. 74–76 (in Russian).
9. Korzun V. P., Makhnach A. S. *Upper Devonian Alkaline Volcanogenic Formation of the Pripyat Basin*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1977. 162 p. (in Russian).
10. White D. E., Waring G. A. Volcanic Emanations. *Geochemistry of modern post-volcanic processes*. Moscow, Mir Publ., 1965, pp. 9–48 (in Russian).
11. Vysotskiy E. A., Garetski R. G., Eroshina D. M., Kislik V. Z., Obrovets S. M., Petrova N. S., Protasevich B. A., Sedun E. V., eds. *Devonian salt formations of the Pripyat Trough*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1982. 208 p. (in Russian).
12. Merlivat L., Pineau E., Javoy M. Hydrothermal vents waters at 13°N on the East Pacific Rise: isotopic composition and gas concentration. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, vol. 84, no. 1, pp. 100–108. DOI: 10.1016/0012-821x(87)90180-4
13. Kudelskiy A. V., Lukashov K. I. *Formation and migration of oil (thermobaric aspects)*. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 1974. 134 p. (in Russian).
14. Panov V. V. Tectonic, geothermal and paleohydrodynamic conditions of the Pripyat Trough. *Problems of the Pripyat Trough tectonics*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1974, pp. 153–158 (in Russian).
15. Larin V. N. *Hypothesis of the originally hydride Earth*. Moscow, Nauka Publ., 1982. 216 p. (in Russian).

#### Информация об авторе

Кудельский Анатолий Викторович – член-корреспондент, д-р геол.-минералог. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kudelsky@bk.ru.

#### Information about the autor

Kudelsky Anatoly Viktorovich – Corresponding Member, D. Sc. (Geology and Mineralogy), Professor, Chief researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kudelsky@bk.ru.

**ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**  
**TECHNICAL SCIENCES**УДК 621.829+547.922  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-236-243Поступило в редакцию 18.10.2017  
Received 18.10.2017**С. Ф. Ермаков***Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого  
Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь***ЭФФЕКТ ПОВЫШЕНИЯ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ***(Представлено академиком Н. К. Мышкиным)*

**Аннотация.** Установлено, что при статическом контакте твердых тел с жидкими смазочными материалами, содержащими поверхностно-активные вещества и холестерические жидкокристаллические соединения, закономерности их адсорбции зависят от природы и химического состава адсорбента. При длительном контактировании порошков меди, стали и стекла с растворами олеиновой кислоты в вазелиновом масле концентрация присадки уменьшается, а в случае растворов жидкокристаллических соединений холестерического типа их концентрация в масле увеличивается. При динамическом контакте металлов (пара трения сталь–сталь) адсорбционные процессы с участием растворов жидкокристаллических соединений протекают по иным механизмам. Обнаружено увеличение адсорбционной активности холестерических жидкокристаллических соединений при трении твердых тел. Установлено, что изменение концентрации жидкокристаллической присадки в отработанном масле за счет трибоактивируемой адсорбции в процессе динамического контакта коррелирует со снижением и последующей стабилизацией коэффициента трения пары сталь–сталь.

**Ключевые слова:** холестерические жидкокристаллические соединения, адсорбционная активность, статический контакт, динамический контакт, поверхности трения, смазочные материалы

**Для цитирования:** Ермаков, С. Ф. Эффект повышения адсорбционной активности холестерических жидкокристаллических соединений в процессе трения твердых тел / С. Ф. Ермаков // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 236–243. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-236-243

**Sergey F. Ermakov***V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus***EFFECT OF INCREASING THE ADSORPTIVE ACTIVITY OF CHOLESTERIC LIQUID-CRYSTAL  
COMPOUNDS IN THE FRICTION OF SOLID BODIES***(Communicated by Academician Nikolai K. Myshkin)*

**Abstract.** It is found that, when solid bodies are in static contact with liquid lubricants containing surfactants and cholesteric liquid-crystal compounds, the behavior of their adsorption depends on the adsorbent nature and chemical composition. When copper, steel and glass powders are in long contact with oleic acid solutions in Vaseline oil, the additive concentration decreases, and in the case of solutions of cholesteric liquid-crystal compounds, their concentration in oil increases. When metals (friction pair steel–steel) are in dynamic contact, adsorption processes involving solutions of liquid crystal compounds occur by other mechanisms. The increase in the adsorption activity of cholesteric liquid-crystal compounds in the friction of solids is established. It is found that changing the concentration of liquid-crystal additives in the used oil due to the adsorption tribo-activity in the process of dynamic contact correlates with a decrease and a subsequent stabilization of the friction coefficient of the steel–steel pair.

**Keywords:** cholesteric liquid-crystal compounds, adsorption activity, static contact dynamic contact, friction surface, lubricants

**For citation:** Ermakov S. F. Effect of increasing the adsorptive activity of cholesteric liquid-crystal compounds in the friction of solid bodies. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 236–243 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-236-243

**Введение.** Для современной трибологии в последние годы характерен повышенный интерес к использованию в качестве присадок структурно упорядоченных органических соединений, в том числе и биологического происхождения. Среди таких материалов наибольший интерес представляют холестерические жидкокристаллические (ЖК) соединения, т. е. такие вещества, которые благодаря своему химическому строению при определенных термодинамических условиях способны структурироваться не только у опорной поверхности, но и на удалении от нее и одновременно обладают свойствами жидкости [1–3]. Подтверждением этого является тот факт, что под действием опорных поверхностей физико-механические свойства тонких граничных слоев молекул ЖК-соединений могут изменяться и намного отличаться от их объемных [4].

Таким образом, анализ успехов трибологии и физики конденсированного состояния показывает, что на современном этапе идея обеспечения ЖК-состояния структурно упорядоченных на наноуровне граничных слоев в зоне динамического контакта тел различной природы и изучение их свойств приобретает все более решающее значение. Реализация этой идеи может иметь весьма существенный практический выход, состоящий в использовании реологических и структурных моделей, разработанных в физике жидких кристаллов, для решения задач смазочного действия, а также разработки эффективных методов и средств управления фрикционным взаимодействием и топографией на наноуровне различных по природе поверхностей [1; 3; 5]. Она все также актуальна в условиях как статического, так и динамического контакта твердых тел, когда наличие в их микрозазоре граничных слоев с особой структурой определяет степень диссипации энергии трения.

Однако многочисленные данные, касающиеся взаимодействия жидкокристаллических материалов с твердой поверхностью, в частности, адсорбции их молекул, описывают поведение индивидуальных жидких кристаллов и в основном рассматривают сферу их электрооптического применения [4–6]. В то же время в трибологическом аспекте несомненный интерес представляют сведения о взаимодействии смазочных материалов, содержащих жидкокристаллические присадки, с динамически контактирующими поверхностями, поскольку в этом случае граничное смазывание определяется механизмом, при котором эффективность смазочного действия связана исключительно со свойствами адсорбируемых из молекул присадок – тонких полимолекулярных пленок, непосредственно примыкающих к твердым поверхностям.

Цель работы – установление закономерностей адсорбции в условиях статического и динамического контакта твердых тел со смазочными материалами, содержащими в качестве присадок холестерические жидкокристаллические соединения.

**Материалы и методы исследования.** Триботехнические испытания проводились на машине трения СМТ-1 по схеме «вал–частичный вкладыш» с парой трения сталь 45–сталь 45 при скорости скольжения 0,5 м/с и нагрузке 3,5 МПа. В качестве смазочного материала использовали инактивное медицинское вазелиновое масло с добавкой 1 мас. % ЖК-соединений. Смазка осуществлялась посредством нахождения части ролика в процессе испытаний в исследуемом смазочном материале.

Эксперименты по выявлению адсорбции ЖК-соединений из растворов на поверхностях в статических условиях контакта твердых тел основывались на методике, заключающейся в оценке концентрации исследуемой добавки в базовых составах до и после взаимодействия их с поверхностями порошков меди, железа и стекла. Базовым составом для растворов в данных экспериментах также служило инактивное медицинское вазелиновое масло. В качестве исследуемых растворов использовали 2 %-ные добавки с одной стороны поверхностно-активного вещества – олеиновой кислоты, а с другой – ее жидкокристаллической производной, содержащей смесь эфиров холестерина с мезофазой в области температур 16–40 °С. Таким образом, в диапазоне температур, при которых проводились опыты, указанная ЖК-композиция находилась в жидкокристаллическом состоянии.

Изменения концентрации исследуемых добавок в базовых составах оценивали методом ИК фурье-спектроскопии на спектрометре Specord 751R (Германия) Nicolet 5700. Концентрацию ЖК-соединений в растворах масла определяли по интенсивности поглощения линии спектра  $1740\text{ см}^{-1}$ , олеиновой кислоты –  $1712\text{ см}^{-1}$ . Предварительно готовили составы различной концентрации олеиновой кислоты и ЖК-соединений в вазелиновом масле и строили тарировочные графики зависимости интенсивности указанных линий спектра от содержания данных добавок в базовых составах. После этого к образцам 2 %-ных растворов масел (10 мл) добавляли порошки меди, железа и стекла.

Предполагалось, что изменения концентрации исследуемых растворов свидетельствуют об адсорбции их компонентов на поверхностях твердых тел и трения, а неизменность концентрации – о равной активности компонентов раствора по отношению к исследуемым твердым телам.

После добавления порошков в исследуемые растворы из них отбирали пробы и, отфильтровав, определяли концентрацию добавки в исследуемых составах. Поскольку процесс фильтрования занимал определенное время, то растворы олеиновой кислоты и ЖК-соединений в вазелиновом масле контактировали с указанными порошками в среднем около одного часа. Повторные пробы для определения содержания данных добавок в вазелиновом масле отбирали через сутки после смешивания. Кроме того, для сравнения оценивали концентрацию присадок в базовых маслах после пропускания исходных, т. е. 2 %-ных растворов через фильтр. В ходе экспериментов было отмечено, что последнее имело немаловажное значение, так как во всех случаях наблюдалась явная тенденция к изменению концентрации исходных растворов после фильтрования.

**Результаты и их обсуждение.** В настоящее время считается общепризнанным, что во время динамического контакта, например, металлов при наличии смазочных материалов, содержащих ПАВ, на трущихся поверхностях образуются тонкие полимолекулярные граничные смазочные слои [7–10]. Рядом исследователей установлено, что эти слои обладают специфическими физико-механическими свойствами, в частности, способны выдерживать очень большие нормальные нагрузки, а при сдвиге они деформируются подобно упругим телам [7; 11; 12]. Несомненно, что процессы образования таких слоев имеют конкурирующий характер и связаны с адсорбцией тех или иных компонентов смазочной среды.

В настоящее время можно считать доказанным, что устойчивое понижение коэффициента трения под влиянием смазки в основном определяется адсорбционным или химическим взаимодействием смазочной прослойки с поверхностями трения. Однако в случае содержания в базовых составах присадок традиционным является вопрос о том, какие компоненты смазки более активно участвуют при трении в адсорбционных процессах? Очевидно, что это могут быть как молекулы присадки, так и молекулы самой смазочной основы. С такой же степенью вероятности возможен и другой вариант, при котором адсорбционный процесс может носить аддитивный характер. В специфических условиях трения не исключается и тот случай, когда преобладающее действие тех или иных компонентов смазки в конкурирующем процессе может меняться при фрикционном взаимодействии трущихся тел с течением времени. Ниже описываются эксперименты, с помощью которых сделана попытка ответить на поставленные вопросы и разрешить отмеченные противоречия, причем как в статических, так и динамических условиях контакта твердых тел.

Результаты экспериментов по выяснению адсорбционной активности молекул олеиновой кислоты и ее ЖК-производной из растворов вазелинового масла на поверхностях твердых тел в статических условиях контакта, т. е. при их взаимодействии с порошками меди, железа и стекла, показаны на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

Из результатов, представленных на рис. 1, видно, что общий характер взаимодействия растворов олеиновой кислоты в вазелиновом масле с порошками исследуемых твердых тел не отличается от того, который описан, например, в [7; 9–12]. Анализ экспериментальных данных показывает, что растворы указанного ПАВ, как и следовало ожидать, активно взаимодействуют с медью (рис. 1, *a*) и очень слабо – с железом и стеклом (рис. 1, *b, c*). Показано, что с течением времени для всех исследуемых твердых тел наблюдается тенденция к уменьшению содержания олеиновой кислоты в смазочном материале (рис. 1, *т. B*). Последнее указывает на то, что при вза-

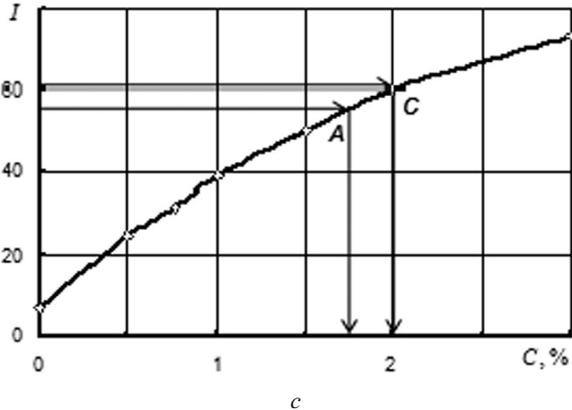
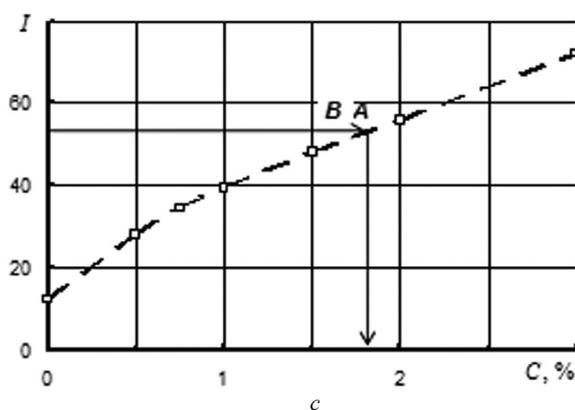
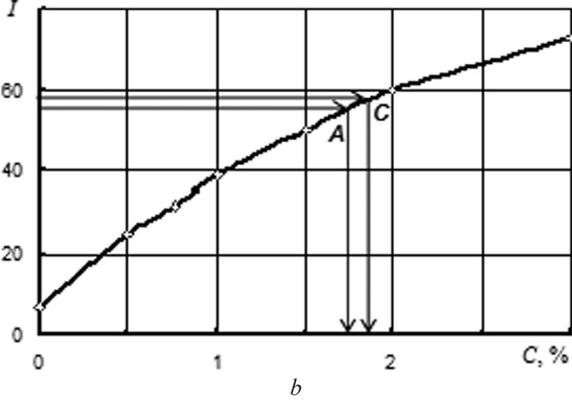
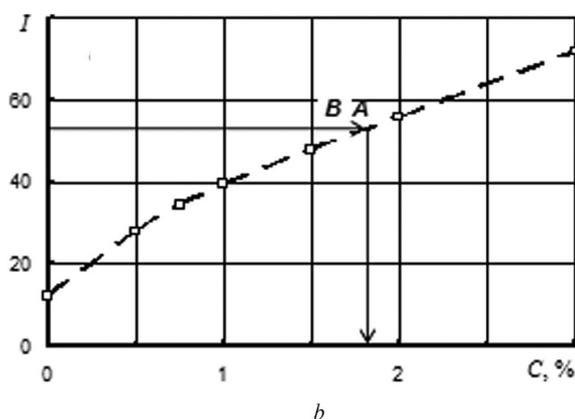
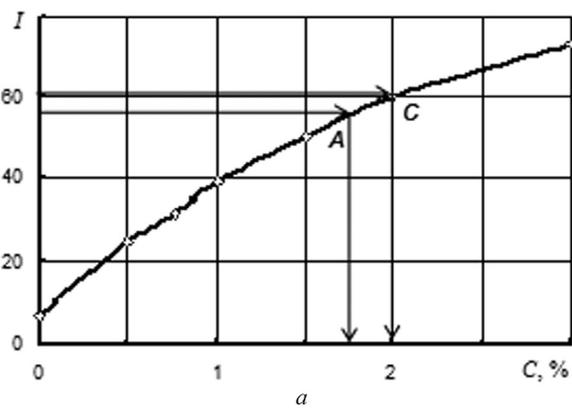
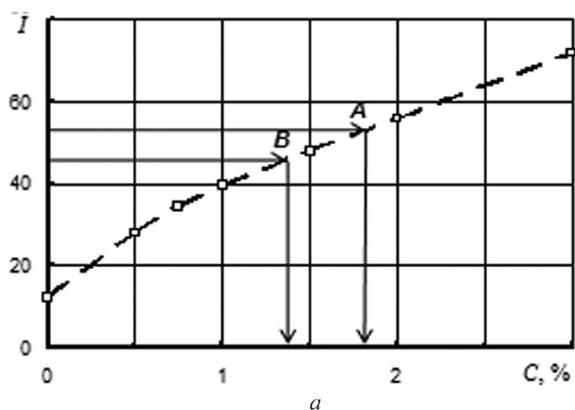


Рис. 1. Интенсивности поглощения характерных линий ИК-спектра и концентрации 2 %-ного раствора олеиновой кислоты в вазелиновом масле: *A* – исходного раствора после фильтрования; *B* – после пребывания в нем в течение 1 ч порошков меди (*a*), железа (*b*) и стекла (*c*)

Fig. 1. The intensity of absorption of the characteristic lines in the IR-spectrum and a concentrations of 2 % solution of oleic acid in Vaseline oil: *A* – the initial solution after filtration; *B* – after staying in it for 1 hour copper powders (*a*), iron (*b*) and glass (*c*)

Рис. 2. Интенсивности поглощения характерных линий ИК-спектра и концентрации 2 %-ного раствора ЖК-производной олеиновой кислоты в вазелиновом масле: *A* – исходного раствора после фильтрования; *C* – после пребывания в нем в течение 1 ч порошков меди (*a*), железа (*b*) и стекла (*c*)

Fig. 2. The intensity of absorption of the characteristic lines in the IR-spectrum and a concentrations of 2% solution of liquid crystalline derivative oleic acid in Vaseline oil: *A* – the initial solution after filtration; *C* – after staying in it for 1 hour copper powders (*a*), iron (*b*) and glass (*c*)

имодействии с поверхностями частиц меди молекулы олеиновой кислоты имеют более высокую адсорбционную способность, чем молекулы вазелинового масла. Здесь следует отметить, что такая закономерность характерна и для растворов олеиновой кислоты в других базовых составах, например, в кремнийорганической жидкости ПЭС-В-2.

В то же время если при контакте растворов олеиновой кислоты в этих средах с порошками меди наблюдается довольно существенное уменьшение содержания олеиновой кислоты в исследуемых составах, то при контакте этих растворов с порошками железа и стекла отмеченная тенденция в уменьшении концентрации исходных растворов становится менее заметной (рис. 1, *b*, *c*). Последнее, по-видимому, можно объяснить одинаковой конкурирующей способностью участвующих в данных процессах молекул базового масла и молекул ПАВ-присадки. Иначе говоря, на основании экспериментов можно заключить, что неизменность концентрации исходных растворов, наблюдаемая при их контакте с порошками железа и стекла, свидетельствует о практически одинаковой адсорбционной способности молекул олеиновой кислоты и молекул вазелинового масла на поверхностях этих твердых тел.

Опыты с растворами холестерических ЖК-соединений в смазочных жидкостях продемонстрировали совсем иной результат. Установлено, что концентрация ЖК-соединений в вазелиновом масле после контактирования с порошками указанных твердых тел во всех случаях повышалась (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается и для растворов холестерических ЖК-соединений в кремнийорганических жидкостях. Это дает основание утверждать, что при контакте растворов холестерических ЖК-соединений с порошками меди, железа и стекла в статических условиях контакта адсорбционная способность молекул ЖК-соединений гораздо меньше, чем адсорбционная способность самих молекул базовых составов. Иначе говоря, проведенные исследования не подтверждают предположение об адсорбции молекул холестерических ЖК-соединений на поверхностях твердых тел из растворов смазочных материалов при статических условиях контакта.

Однако, как отмечается в работе [7], результаты подобных опытов в «статике» могут существенно отличаться от того, что можно ожидать в условиях динамического контакта. Поэтому были проведены дополнительные исследования, в которых сделана попытка оценить изменения в концентрации жидкокристаллической добавки в вазелиновом масле в условиях динамического контакта, а именно, при смазке гомогенной пары трения сталь 45–сталь 45. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 3.

Хорошо известно, что разнообразные межфазные слои между поверхностями трения, разъединяя и препятствуя их сближению, могут значительно понижать силу трения, а вследствие этого и износ, снижая напряженное состояние в приповерхностных областях трущихся твердых тел [11–14]. Очевидно, что эти процессы могут быть непосредственно связаны с адсорбционным или химическим взаимодействием молекул смазочных материалов с поверхностями трения [11; 12; 15].

При этом сам по себе динамический контакт при трении может интенсифицировать данные процессы. Вполне вероятно, что такое поведение может наблюдаться и в нашем случае.

Действительно, показано, что в условиях динамического контакта адсорбционные процессы для растворов ЖК-соединений холестерического типа в вазелиновом масле имеют принципиально иной характер. Экспериментально установлено, что при работе пары трения сталь–сталь наблюдается не увеличение, как было отмечено ранее при статическом контакте, а, наоборот, понижение содержания ЖК-соединений в отработанной смазке.

Таким образом, в ходе проведенных исследований обнаружен эффект повышения адсорб-

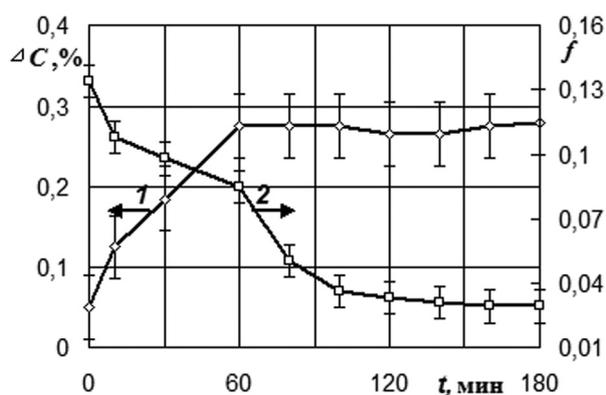


Рис. 3. Изменение концентрации холестерических ЖК-соединений в вазелиновом масле (1) и коэффициента трения (2) для пары сталь 45–сталь 45 с течением времени

Fig. 3. The change in the concentration of cholesteric liquid crystal compounds in Vaseline oil (1) and the coefficient of friction (2) for the couple of steel 45–steel 45 with time

ционной активности молекул холестерических ЖК-соединений в базовом смазочном составе под воздействием процессов трения сопряженных тел. Установлено, что трибоактивированная при динамическом контакте поверхностей трения адсорбция молекул ЖК-соединений явно коррелирует с повышением, а затем и стабилизацией их трибологических характеристик (рис. 3).

На основании экспериментально обнаруженных изменений концентрации смазочных материалов, а также оценки площади поверхности трения можно утверждать, что толщина слоя молекул ЖК-соединений, адсорбирующихся в зоне динамического контакта, может составлять 20 нм. Последнее, с учетом размеров молекул холестерических ЖК-соединений (длина  $\approx 1,5$  нм; диаметр  $\approx 0,5$  нм), убедительно свидетельствует в пользу полимолекулярной организации адсорбированных слоев данных ЖК-соединений на поверхностях трения. Отмечено, что вследствие реализации эффекта «гость-хозяин» и достаточно сильного ориентирующего действия ЖК-соединений на молекулы базовой смазочной жидкости последние также могут непосредственно участвовать в формировании указанных выше полимолекулярных слоев. Очевидно, что толщина смазочных слоев, содержащих ЖК-соединения, может быть намного больше, чем рассчитанная без учета влияния, а следовательно, и участия в формировании полимолекулярных слоев молекул базового смазочного материала.

Таким образом, можно утверждать, что в процессе фрикционного взаимодействия происходит активация адсорбционной способности ЖК-соединений холестерического типа, позволяющая им адсорбироваться на поверхностях трения. Последнее способствует образованию двухуровневой регулярной организации профиля поверхностей трения, когда отдельные выступы плосковершинного микрорельефа приобретают специфический субмикрорельеф, с микронеровностями меньшего порядка, чем в случае использования других смазочных материалов (рис. 4). Отмечено, что такая топография поверхностей трения, несущих адсорбированную на них пленку ЖК-соединений, наиболее благоприятна для снижения локальных контактных напряжений в зоне трения и, как следствие, уменьшения тепловыделения и деформационных потерь при фрикционном взаимодействии, что и наблюдается экспериментально в снижении и стабилизации коэффициента трения со временем в течение испытаний (рис. 3).

Рассматривая возможные причины повышения адсорбционной активности молекул ЖК-соединений, можно предположить, что, вероятнее всего, к этому эффекту приводит «обновление» (удаление оксидов, пластическая деформация металлов и т. д.) поверхности трения в про-

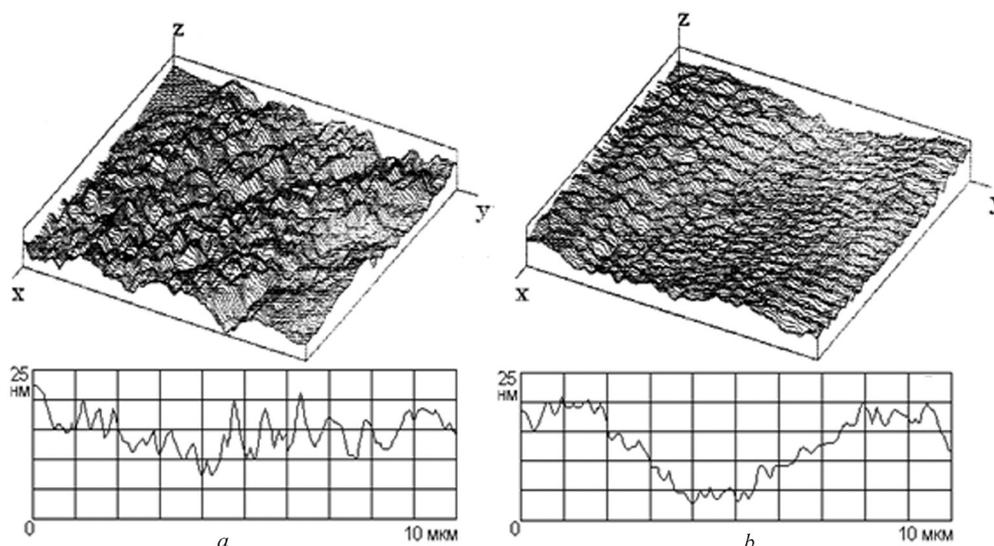


Рис. 4. Топография (верхняя часть) и профиль (нижняя часть) поверхностей трения стали после работы в вазелиновом масле без присадки (а) и с добавлением соединений холестерина жидких кристаллов (б) (сканирующая туннельная микроскопия; сканирующая величина 10 мкм)

Fig. 4. Topography (top) and profile (bottom) of the friction surfaces of steel after work in Vaseline oil without additive (a) and with the addition of cholesteric liquid crystal compounds (b) (scanning tunneling microscopy; scan size  $10 \times 10 \mu\text{m}$ )

цессе работы пары и непосредственный контакт компонентов смазки со свежееобразованными ее участками.

Повышение свободной поверхностной энергии локальных ювенильных областей динамически контактирующих поверхностей может быть источником аддитивного увеличения взаимодействия молекул смазочной жидкости и поверхностей трения. Важную роль в этих процессах может играть и возникновение при трении в смазочной прослойке двойного электрического слоя, который, оказывая поляризующее и ориентирующее действие на химически инактивные молекулы холестерических ЖК-соединений, также может влиять на их адсорбционную способность при фрикционном взаимодействии. Поэтому, на наш взгляд, именно суперпозицией всех этих факторов можно объяснить увеличение адсорбционной активности холестерических ЖК-соединений, наблюдаемое при данных условиях трения.

**Заключение.** Таким образом, при статическом и динамическом контакте твердых тел установлены закономерности адсорбции смазочных сред, содержащих в качестве присадки как олеиновую кислоту, так и ее ЖК-производную холестерического типа. Показано, что для холестерических ЖК-соединений адсорбция наблюдается только при динамическом контакте поверхностей. Для пары трения сталь–сталь установлена прямая связь между трибоактивируемой при динамическом контакте адсорбцией холестерических ЖК-соединений и антифрикционными характеристиками трибосопрежения.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T18P-072).

**Acknowledgements.** The work is supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project no. T18P-072).

#### Список использованных источников

1. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Н. В. Усольцева [и др.]; под ред. Н. В. Усольцевой. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. – 546 с.
2. Persson, B. N. J. *Sliding Friction: Physical Principles and Applications* / B. N. J. Persson. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2000. – 516 p.
3. Жидкие кристаллы в технике и медицине / С. Ф. Ермаков [и др.]. – Минск: Асар; М.: ЧеРо, 2002. – 412 с.
4. Коньяр, Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей / Ж. Коньяр. – Минск: Университетское, 1986. – 104 с.
5. *Tribology and the liquid-crystalline state* / ed. G. Biresaw. – American Chemical Society, 1990. – Vol. 441. – 130 p. DOI: 10.1021/bk-1990-0441
6. Blinov, L. M. *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials. Series: Partially Ordered Systems* / L. M. Blinov, V. G. Chigrinov. – New York: Springer-Verlag, 1994. – 465 p. DOI: 10.1007/978-1-4612-2692-5
7. Кутьков, А. А. О механизме трения полимеров, смазанных поверхностно-активными смазками / А. А. Кутьков // *Механика полимеров*. – 1965. – № 1. – С. 128–135.
8. Аэро, Э. Л. Микромеханика мехконтактных структурированных слоев жидкости / Э. Л. Аэро, Н. М. Бессонов // *Итоги науки и техники. Сер. Механика жидкости и газа*. – М., 1989. – С. 237–315.
9. Пинчук, Л. С. Основы трибологии / Л. С. Пинчук. – Гомель: Инфотрибо, 1996. – 78 с.
10. Богданович, П. Н. Трение и износ в машинах / П. Н. Богданович, В. Я. Прущак. – Минск: Высш. шк., 1999. – 374 с.
11. Ахматов, А. С. Молекулярная физика граничного трения / А. С. Ахматов. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.
12. Фукс, Г. И. Адсорбция и смазочная способность масел / Г. И. Фукс // *Трение и износ*. – 1983. – Т. 4, № 3. – С. 398–414.
13. The role of tribochemical processes during friction of super high molecular polyethylene (shmpе) impregnated with a silver organic compound / A. P. Krasnov [et al.] // *Трение и износ*. – 2002. – Т. 23, № 1. – С. 72–77.
14. Исследование свойств поверхностей трения и способов, управляющих ими, в металлополимерном сопряжении / В. И. Колесников [и др.] // *Тр. ЮНЦ РАН*. – 2007. – Т. 2. – С. 20–35.
15. *Трение, износ и смазка* / под ред. А. В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2003. – 510 с.

#### References

1. Usol'tseva N. V., Okopova O. B., Bikova V. V., Smirnova A. I., Pikin S. A. *Liquid Crystals: Discotic Mesogens*. Ivanovo, Ivanovo State University, 2004. 546 p. (in Russian).
2. Persson B. N. J. *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 2000. 516 p.
3. Ermakov S. F., Rodnenkov V. G., Beloenko E. D., Kupchinov B. I. *Liquid Crystals in Engineering and Medicine*, Minsk, Asar Publ; Moscow, CheRo Publ., 2002. 412 p. (in Russian).

4. Congrad J. *Alignment of Nematic Liquid Crystals and Their Mixtures*. London, Gordon and Breach, 1982. 104 p.
5. Biresaw G. (ed.). *Tribology and the liquid-crystalline state*. American Chemical Society, 1990, vol. 441. 130 p. DOI: 10.1021/bk-1990-0441
6. Blinov L. M., Chigrinov V. G. *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials. Series: Partially Ordered Systems*. New York, Springer-Verlag, 1994. 456 p. DOI: 10.1007/978-1-4612-2692-5
7. Kut'kov A. A. About the Mechanism of a Friction of the Polymers Greased with Surface-Active Greasings. *Mekhanika polimerov* [Mechanics of Polymers], 1965, no. 1, pp. 128–135 (in Russian).
8. Aero E. L., Bessonov N. M. Micromechanics of Structural Liquid Layers Between Solids in Contact. *Itogi nauki i tehniki. Seriya Mehanika zhidkosti i gaza* [Advances in Science and Technology. Series of Liquid and Gas Mechanics]. Moscow, VINITI, 1989, vol. 23, pp. 237–315 (in Russian).
9. Pinchuk L. S. *The basics of tribology*. Gomel, Infotribo Publ., 1996. 280 p. (in Russian).
10. Bogdanovich P. N., Prushak V. Ya *Friction and Wear in Machines*. Minsk, Vysheishaya Shkola Publ., 1999. 374 p. (in Russian).
11. Akhmatov A. S. *Molecular Physics of Boundary Friction*. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1963. 472 p. (in Russian).
12. Fuks G. I. Adsorption and Lubricating Ability of Oils. *Trenie i iznos = Journal of Friction and Wear*, 1983, vol. 4, no. 3, pp. 398–414 (in Russian).
13. Krasnov A. P., Tokareva N. V., Popov V. K., Houdle S., Morley C., Afonicheva O. V. The role of tribochemical processes during friction of super high molecular polyethylene (shmp) impregnated with a silver organic compound. *Trenie i iznos = Journal of Friction and Wear Soviet*, 2002, vol. 23, no. 1, pp. 72–77 (in Russian).
14. Kolesnikov V. I., Kozakov A. T., Myasnikova N. A., Sidashov A. V. The study of the properties of friction surfaces and methods governing them, metal mate. *Trudy Juzhnogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk* [Proceedings of the southern scientific center of Russian Academy of Sciences], 2007, vol. 2, pp. 20–35 (in Russian).
15. Chichinadze A. V. *Friction, wear and lubrication*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2003. 510 p. (in Russian).

#### Информация об авторе

Ермаков Сергей Федорович – д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: erm-s@yandex.ru.

#### Information about the author

Ermakov Sergey Fedorovich – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: erm-s@yandex.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 678.057.9

DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-244-249

Поступило в редакцию 25.10.2017

Received 25.10.2017

**М. А. Ксенофонов**

*Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко  
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

## **СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ НАУКОЕМКИХ МАШИН ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

*(Представлено академиком А. Ф. Чернявским)*

**Аннотация.** В работе представлена концепция создания семейства эффективных машин и устройств для реализации технологий производства полимерных материалов с заданными свойствами, разработанных в результате комплексных физико-химических исследований структуры и свойств сложных органических соединений различной природы с использованием современных теоретических и экспериментальных физико-химических методов. Принципиальной основой предложенной мономерно-олигомерной технологии являются регулируемые процессы превращения реакционноспособных соединений в газонаполненные путем прямого перехода жидкой фазы в конденсированное состояние.

**Ключевые слова:** пеноуретаны, полиуретаны, полимерные композиты, смесительно-дозировочное и формирующее оборудование, алгоритмы и программное обеспечение

**Для цитирования:** Ксенофонов, М. А. Создание эффективных наукоемких машин для производства изделий из полимерных композитов / М. А. Ксенофонов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 244–249. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-244-249

**Mikhail A. Ksenofontov**

*Institute of Applied Physical Problems named after Sevchenko A. N. of the Belarusian State University, Minsk,  
Republic of Belarus*

## **DESIGNING HIGH-PERFORMANCE KNOWLEDGE-BASED MACHINES FOR MANUFACTURE OF POLYMER COMPOSITE PRODUCTS**

*(Communicated by Academician Aleksandr F. Cherniavsky)*

**Abstract.** The concept of designing a family of high-performance machines and devices is presented. This family is intended for the implementation of the production technologies of polymer materials with predetermined properties. The materials have been developed as a result of complex physical and chemical studies of the structure and properties of complex organic compounds with the use of modern theoretical and experimental methods. The principal basis of the proposed monomer-oligomeric technology is concerned with the controlled processes of reactive compound transformation into gas-filled ones by a direct liquid phase transition into a condensed state.

**Keywords:** foam, polyurethanes, polymeric composites, mixing-dosing and forming equipment, algorithms and software

**For citation:** Ksenofontov M. A. Designing high-performance knowledge-based machines for manufacture of polymer composite products. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 244–249 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-244-249

**Введение.** Системный молекулярно-структурный анализ физико-химических превращений мономеров в полимеры позволил на различных технологических стадиях процесса выявить основные образующиеся фрагменты и установить общие закономерности влияния структуры на свойства материалов.

Научно-техническая база представленных в работе технологических процессов, оборудования и ресурсосберегающей продукции:

впервые теоретически обоснованный и реализованный на практике одностадийный процесс получения газонаполненных полимеров, в едином технологическом цикле которого происходит поликонденсация, вспенивание и отверждение реакционноспособных композиций [1; 2];

физико-химические представления о молекулярно-структурной организации газонаполненных полимеров и предложенные на этой основе наукоемкие технологические способы получения многофункциональных газонаполненных полимерных материалов [3; 4];

выявленные закономерности превращений реакционноспособных мономеров в сетчатые пенополимеры и разработанные оригинальные физические модели, адекватно отражающие реальные механизмы образования макромолекулярных фрагментов, являющихся основными структурными элементами газонаполненных полимеров [5];

специально созданные автоматизированные смесительно-дозировочные и формообразующие устройства, обеспечивающие реализацию эффективных технологических процессов<sup>1</sup>;

оригинальные конструкторские и технические решения с использованием лучших мировых достижений в области материаловедения, машино- и станкостроения<sup>2</sup>.

**Основная часть.** Установленные авторами закономерности физико-химических процессов формирования микро-, макромолекулярной структуры и свойств газонаполненных полимеров дали возможность создать и организовать серийное производство ранее не выпускаемых в Республике Беларусь широкого спектра импортозамещающих конструкций, изделий и устройств.

Принципы мономерно-олигомерной технологии, основанные на превращении реакционноспособных соединений в газонаполненные путем прямого перехода жидкости в конденсированное состояние реализованы разработкой оригинального эффективного смесительно-дозировочного и формообразующего оборудования.

Особые требования к оборудованию обусловлены жесткими временными ограничениями процессов смешения и подачи в формообразующие устройства композиций, широким диапазоном их соотношений и количеств, высокими адгезионными свойствами образующихся продуктов, необходимостью точного поддержания установленных технологических параметров для обеспечения получения изделия с заданными характеристиками.

Комплексы эффективных машин и устройств для производства из полимерных композитов изделий с определенными эксплуатационными свойствами должны обеспечивать равномерную подачу реагирующих компонентов в реакционную зону, точное поддержание со-

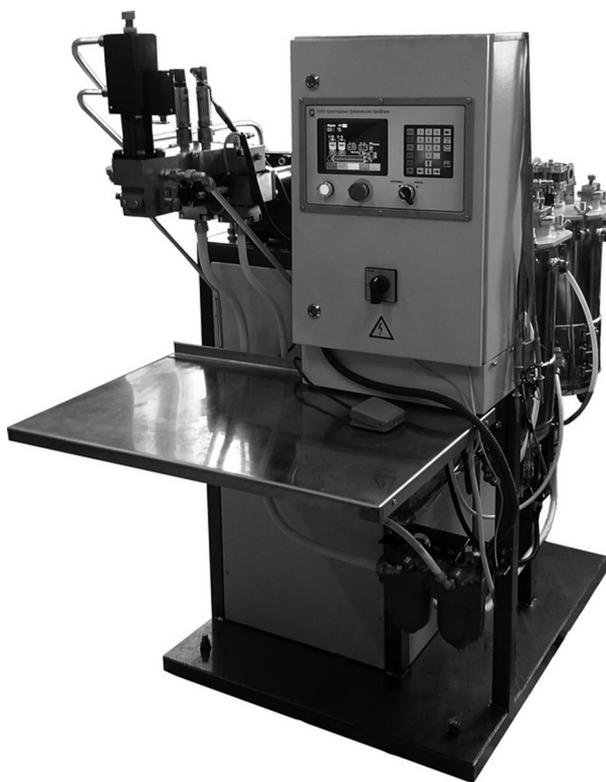


Рис. 1. Смесительно-дозировочная установка высокого давления

Fig. 1. High-pressure mixing-dosing device

<sup>1</sup> Установка заливочная смесительно-дозировочная: пат. 7634 Респ. Беларусь, МПК 6 В 29С 67/20. / М. А. Ксенофонтов, С. В. Выдумчик, О. О. Гавриленко, С. А. Чупрынский, Т. Г. Павлюкевич; дата публ.: 30.10.11; Установка заливочная смесительно-дозировочная: пат. 10305 Респ. Беларусь, МПК В 29С 67/20. / М. А. Ксенофонтов, С. В. Выдумчик, О. О. Гавриленко, Т. Г. Павлюкевич, С. А. Чупрынский; дата публ.: 30.10.14.

<sup>2</sup> Смесительное устройство: пат. 9922 Респ. Беларусь, МПК В 29В 7/12, В 29В 7/40. / М. А. Ксенофонтов, С. В. Выдумчик, О. О. Гавриленко, Т. Г. Павлюкевич; дата публ.: 28.02.14; Смесительное устройство: пат. 20889 Респ. Беларусь, МПК В 29В 7/12, В 29В 7/40. / М. А. Ксенофонтов, С. В. Выдумчик, О. О. Гавриленко, Т. Г. Павлюкевич; дата публ.: 03.10.16.

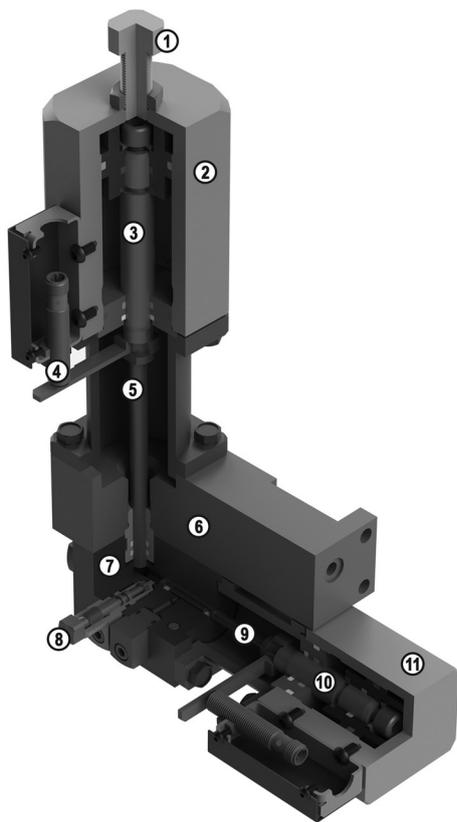


Рис. 2. Смесительное устройство высокого давления: 1 – винт регулировочный; 2 – цилиндр вертикальный; 3, 5, 9 и 10 – шток; 4 – датчик конечного положения; 6 – пластина; 7 – корпус; 8 – игла; 11 – цилиндр горизонтальный

Fig. 2. High-pressure mixing device: 1 – adjusting screw; 2 – vertical cylinder; 3, 5, 9 and 10 – rod; 4 – final position transducer; 6 – plate; 7 – body; 8 – needle; 11 – horizontal cylinder

Смесительную камеру, образуя при соударении турбулентный поток с множеством завихрений, что обеспечивает интенсивное перемешивание реакционной смеси в процессе поступления ее через выходное сопло в форму. После окончания заливки шток опускается и прерывает подачу компонентов в камеру смешения, одновременно производя ее очистку.

Созданы смесительно-дозировочные установки низкого давления для производства всех типов воздушных, масляных, топливных фильтров автотракторной и авиационной промышленности (рис. 3).

В их состав входят: насосы-дозаторы с электроприводами, смесительное устройство, емкости с мешалками для компонентов и растворителя, устройство насыщения компонентов воздухом, термостат, пульт управления, поворотная стойка, пневморегулирующая аппаратура и контрольно-измерительные приборы.

Основными компонентами смесительного устройства низкого давления (рис. 4) являются металлический корпус смесительной камеры, мешалки и пневмоцилиндр. Устройство характеризуется универсальностью, т. е. возможностью переработки различных композиций в широком интервале вязкостей и массовых соотношений компонентов, обеспечивает высокое качество смешения и возможность литья в открытые формы.

Данные смесительные устройства применяются на установках с общей производительностью от 1 до 10 000 г/с и соотношением компонентов от  $1 \times 1$  до  $1 \times 10$  и вязкостью исходных компонентов от 10 до 150000 мПа·с. Компоненты в заданном соотношении подаются в смеси-

отношения между реагирующими компонентами, строгое соблюдение временных параметров подачи и смешения реагирующих компонентов, заданной температуры исходных реагирующих компонентов.

Разработанные оригинальные конструкторские и инженерные решения с использованием микропроцессорной техники и специальных информационно-аналитических и логических программ позволили создать многофункциональные и высокопроизводительные автоматизированные машины, которые по своим технико-экономическим характеристикам не уступают лучшим зарубежным аналогам. В их числе смесительно-дозировочные установки высокого давления и формующее оборудование для производства многофункциональных сорбентов нефтепродуктов и эффективной изоляции трубопроводов магистральных и коммунальных тепловых сетей, газо-, нефтепроводов, технологического оборудования (рис. 1).

Смесительное устройство высокого давления (рис. 2) состоит из металлического корпуса с цилиндрической смесительной камерой и инжекционными соплами, распределительного плунжера для очистки смесительной камеры, выполняющего также роль распределительного элемента (переключателя потоков).

Смесительная камера представляет собой цилиндрический корпус диаметром от 12 до 20 мм, в который установлены два инжекционных сопла диаметром от 0,7 до 4,0 мм. В исходном положении смесительная камера перекрыта штоком с рециркуляционными каналами, обеспечивающими раздельное движение компонентов по технологическим трубопроводам установки. При подъеме штока подаваемые дозирующим устройством компоненты под давлением 12–25 МПа через инжекционные сопла со скоростью 100–200 м/с одновременно поступают в смесительную камеру.

тельный узел для их механического перемешивания.

В смесительно-дозировочных установках функции слежения за режимами работы всех узлов, поддержания заданных технологических параметров и защитно-блокировочных операций осуществляются оригинальной системой автоматизированного управления (САУ) со специально разработанным информационно-аналитическим программным обеспечением.

САУ включают в себя следующие основные элементы: управляющий контроллер на основе микропроцессора, частотные преобразователи для управления оборотами электродвигателей привода насосов дозирующего узла, устройства ввода-вывода информации, устройства защиты, автоматики и управления силовых электрических цепей, датчики измерения температуры компонентов, давления в гидравлической и пневматической системах, преобразователи угловых перемещений, установленные на валах насосов дозирующего узла, комплект исполнительных механизмов (электрореле, электродвигатели, термоэлектрические нагреватели).

Быстродействующий 8-разрядный микропроцессор с многоканальным АЦП осуществляет преобразование входных аналоговых сигналов в цифровую форму, реализует функции пропорционально-интегрально-дифференциального управления по результатам математической и логической обработки информационных данных.

Визуализация основных технологических параметров и режимов осуществляется удобным интерфейсом оператор-машина с использованием алфавитно-цифрового жидкокристаллического дисплея и светодиодных индикаторов. В качестве датчиков температуры применены платиновые или медные преобразователи термосопротивления, обеспечивающие измерение температурных параметров с точностью  $\pm 0,5$  °С в сочетании с высокой надежностью и низкой стоимостью.



Рис. 3. Смесительно-дозировочная установка низкого давления

Fig. 3. Low-pressure mixing-dosing device

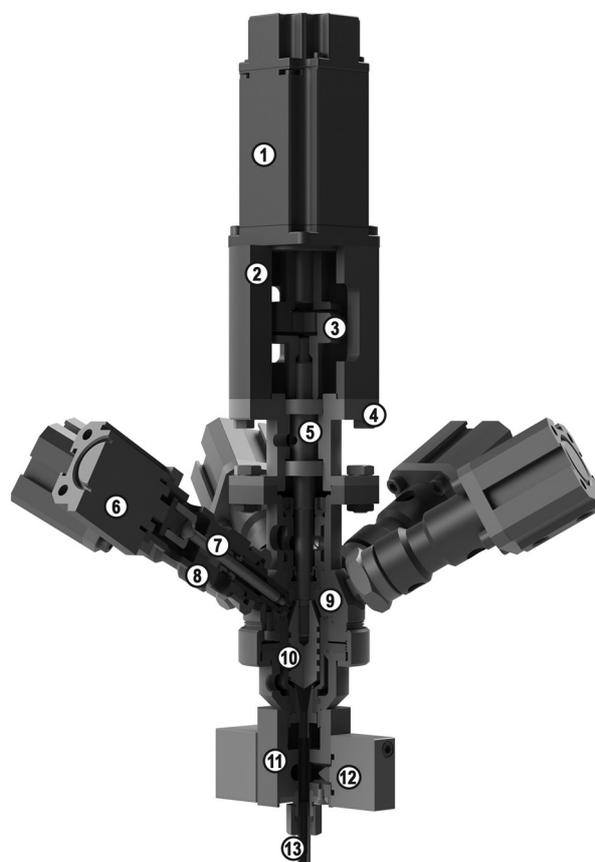


Рис. 4. Смесительное устройство низкого давления: 1 – серводвигатель; 2 – стакан; 3 – муфта; 4 – корпус подшипников; 5 – вал с подшипниками; 6 и 12 – пневмоцилиндр; 7 – плунжер; 8 – клапан; 9 – корпус; 10 – ротор; 11 – отсекатель; 13 – сопло

Fig. 4. Low-pressure mixing device: 1 – servo-motor; 2 – glass; 3 – clutch; 4 – bearing body; 5 – bearing-equipped shaft; 6 and 12 – air cylinder; 7 – plunger; 8 – valve; 9 – body; 10 – rotor; 11 – cutter; 13 – nozzle

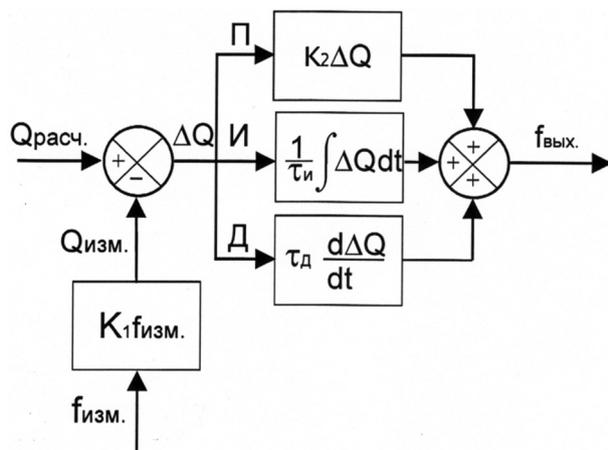


Рис. 5. Структурная схема

Fig. 5. Structural scheme

тров. Далее микропроцессор изменяет значение частоты вращения электродвигателя согласно данным измерения производительности подачи компонента  $Q_{\text{изм}}$ , поступающим с датчика обратной связи (преобразователь угловых перемещений), используя функцию ПИД-регулятора (рис. 5).

Работа ПИД-регулятора строится следующим образом. Выходной сигнал  $f_{\text{вых}}$  состоит из суммы трех составляющих: пропорциональной (П), интегральной (И) и дифференциальной (Д).

Пропорциональная составляющая (П) представляет собой результат умножения отклонения  $\Delta Q$  на коэффициент  $K_2$ , который задается программой, исходя из механических параметров привода. В результате проведенных исследований установлено, что при применении только пропорционального регулирования в случае оптимальной скорости отработки отклонения в системе возникают колебания  $Q$  порядка  $\pm 3\%$ .

С целью обеспечения точности и поддержания устойчивости в структуру регулятора введена интегральная составляющая (И), которая представляет собой результат умножения интеграла  $\Delta Q$  на коэффициент, зависящий от постоянной времени интегрирования  $\tau_{\text{и}}$ . Введение интегральной составляющей позволило уменьшить ошибку отработки в установившемся режиме.

Для уменьшения времени реакции системы на возмущение с сохранением устойчивости в структуру регулятора введена дифференциальная составляющая (Д), которая представляет собой дифференциал отклонения  $\Delta Q$ , умноженный на постоянную времени дифференцирования  $\tau_{\text{д}}$ . Введение дифференцирующей составляющей внесло демпфирование в систему, повысило ее устойчивость.

Использование оптимальных значений постоянных ПИД-регулятора позволили создать регулирующие системы с точностью настройки и поддержания производительности подачи компонентов  $\pm 0,5\%$ . Все функции ПИД-регулятора реализованы на уровне программного обеспечения микропроцессора САУ.

**Заключение.** Разработанные эффективные машины внедрены (более 150 единиц) на промышленных предприятиях Республики Беларусь, России, Украины, Литвы и Австрии, с помощью которых реализованы технологии производства полимерных материалов с заданными свойствами, в том числе смесительно-заливочные установки низкого давления, используемые для производства всех типов воздушных, масляных, топливных фильтров автотракторной и авиационной промышленности.

Смесительно-дозировочные установки высокого давления используются для производства пенополиуретановой изоляции трубопроводов магистральных и коммунальных продуктопроводов. Теплоизоляционные изделия из пенополиуретанов являются наиболее эффективными теплосберегающими материалами и характеризуются самым низким коэффициентом теплопроводности ( $0,020\text{--}0,027\text{ Вт/м}^\circ\text{С}$ ) в широком интервале температур от  $-190$  до  $+150\text{ }^\circ\text{С}$ , высокой прочностью, небольшим водопоглощением, биологической и химической стойкостью.

С использованием тензодатчиков и микроконтроллеров разработаны и изготовлены измерители давления, которые обеспечивают возможность программировать и с высокой точностью регулировать нижние и верхние значения давления, обеспечивая необходимую защиту установок от несанкционированных режимов работы.

Производительность насосов регулируется путем изменения скорости вращения приводного электродвигателя с помощью частотного преобразователя, для чего создано специальное программное обеспечение.

Микропроцессор рассчитывает величину производительности  $Q_{\text{расч}}$  подачи компонента, исходя из заданных технологических парамет-

Кроме того, смесительно-дозировочные установки высокого давления обеспечивают получение многофункциональных сорбентов нефтепродуктов. По сравнению с лучшими мировыми аналогами разработанный сорбент превосходит их по ряду технико-эксплуатационных характеристик: сорбционная емкость материала по легким фракциям нефтепродуктов составляет более 70 кг/кг; время плавучести в насыщенном состоянии и способность удерживать поглощенные нефтепродукты не ограничены. Сорбционный материал обладает гидрофобными свойствами и с водных поверхностей поглощает исключительно нефть и жидкие углеводороды, практически не поглощая при этом воду.

### Список использованных источников

1. Ксенофонтов, М. А. Физико-химические процессы формирования макромолекулярной структуры и свойств газонаполненных полимеров / М. А. Ксенофонтов // Выбр. науч. працы БГУ. – Минск: Изд. центр БГУ, 2001. – Т. 4. – С. 435–453.
2. Ксенофонтов, М. А. Газонаполненные полимеры. Наука, технология, применение / М. А. Ксенофонтов. – Минск: Изд. центр БГУ, 2002. – С. 18.
3. Газонаполненные полимеры – новые материалы и оборудование для их производства / М. А. Ксенофонтов [и др.] // Изв. Белорус. инженерн. акад. – 2005. – № 1 (19). – С. 56–62.
4. Физико-химические и спектрально-структурные свойства газонаполненных фенольных полимеров / М. А. Ксенофонтов [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2006. – С. 12.
5. Ксенофонтов, М. А. Пенополиуретаны. Структура и свойства / М. А. Ксенофонтов // Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика. – 2011. – № 3. – С. 48–52.

### References

1. Ksenofontov M. A. Physical and chemical processes of formation of the macromolecular structure and properties of gas-filled polymers. *Uybranyya navukovyuya pratsy BGU [Selected scientific works of BSU]*. Minsk, Publishing Center of the Belarusian State University, 2001, vol. 4, pp. 435–453 (in Russian).
2. Ksenofontov M. A. *Gas-Filled Polymers. Science, Technology, Application*. Minsk, Publishing Center of the Belarusian State University, 2002, pp. 18 (in Russian).
3. Ksenofontov M. A., Ostrovskaya L. E., Khatenko A. S., Umreiko D. S. Gas-Filled Polymers – New Material and Equipment for their Manufacture. *Izvestiya Belorusskoi inzhenernoi akademii [Proceedings of the Belarusian Academy of Engineering]*, 2005, no. 1(19), pp. 56–62 (in Russian).
4. Ksenofontov M. A., Ostrovskaya L. E., Khatenko A. S., Umreiko D. S. *Physical-Chemical and Spectral-Structural Properties of Gas-Filled Phenol Polymers*. Minsk, Publishing Center of the Belarusian State University, 2006, pp. 12 (in Russian).
5. Ksenofontov M. A. Polyurethane Foams. Structure and Properties. *Vestnik BGU. Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika = Vestnik BSU. Series I: Physics. Mathematics. Informatics*, 2011, no. 3, pp. 48–52 (in Russian).

### Информация об авторе

Ксенофонтов Михаил Александрович – д-р физ.-мат. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lab\_doзатор@mail.ru.

### Information about the author

Ksenofontov Mikhail Alexandrovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Assistant professor, Head of Laboratory. Institute of Applied Physical Problems named after Sevchenko A. N. of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lab\_doзатор@mail.ru.

**Член-корреспондент В. В. Рубаник***Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Республика Беларусь***ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ЭДС В СПЛАВАХ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ ПРИ ТЕРМОУПРУГИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ**

**Аннотация.** Известно, что термокинетическая ЭДС возникает в однородных материалах при движении зоны температурного воздействия вдоль проводника, при этом обязательным условием возникновения такого рода ЭДС является реализация фазового превращения в локальной зоне температурного воздействия. Например, в случае аллотропных фазовых превращений в железе при температуре 700–800 °С. Естественно предположить, что такое явление может наблюдаться и в сплавах с эффектом памяти формы при термоупругом фазовом превращении, протекающем при значительно более низких температурах.

Исследования, приведенные в данной работе, показали, что наведение термокинетической ЭДС в сплавах никелида титана возможно как при перемещении зоны нагрева (в результате обратного фазового превращения), так и при перемещении зоны охлаждения (в результате прямого фазового превращения) вдоль TiNi сплава. Также предложено физическое обоснование возникновения ЭДС, согласно которому термокинетическая ЭДС инициируется в результате возникновения разности потенциалов на участках с прямым и обратным фазовым превращениями, возникающими при движении зоны температурного воздействия вдоль TiNi сплава.

Рассмотрено возникновение термо-ЭДС в тонкой аморфно-кристаллической ленте  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  при перемещении вдоль нее высокотемпературной локальной зоны нагрева. Данное явление связано с процессом кристаллизации материала, т. е. переходом из аморфного состояния в кристаллическое. Термо-ЭДС возникает и при локальном нагреве границы раздела аморфной и кристаллической фаз. В этом случае проявление термо-ЭДС связывается с существованием областей с различными потенциалами и подобно термо-ЭДС, возникающей в термопаре.

Исследования явления возникновения термо-ЭДС, несомненно, позволяют более полно понять процессы, происходящие при тепловом воздействии на сплавы с памятью формы при термоупругих фазовых превращениях, и могут найти практическое применение при неразрушающем контроле физико-механических свойств этих сплавов и в качестве источников электроэнергии.

**Ключевые слова:** TiNi сплавы, термокинетическая ЭДС, аморфные ленты, фазовое превращение

**Для цитирования:** Рубаник, В. В. Термокинетическая ЭДС в сплавах с эффектом памяти формы при термоупругих фазовых превращениях / В. В. Рубаник // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 250–256. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-250-256

**Corresponding Member Vasili V. Rubanik**

*Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Republic of Belarus*

**THERMOKINETIC EMF IN SHAPE MEMORY ALLOYS UNDER THERMOELASTIC PHASE TRANSFORMATIONS**

**Abstract.** It is known that thermokinetic EMF occurs in homogeneous materials when the heating zone moves along a conductor. The obligatory occurrence of this kind of EMF is associated with phase transformations that proceed in a local heat-affected zone, for example, iron undergoes an allotropic transformation at 700–800 °С. It is natural to assume that this phenomenon can be observed in shape memory alloys under thermoelastic phase transformation that takes place at much lower temperatures.

The studies presented here showed that the thermokinetic EMF appearance in titanium nickelide alloys is possible during the movement both of the heating zone (reverse phase transformation) and of the cooling zone (direct phase transformation). The physical justification for the EMF appearance is provided, according to which thermokinetic EMF is initiated as a result of a potential difference between the areas of direct and reverse phase transformations that occur due to the temperature influence along the TiNi wire sample.

The paper also considers the thermokinetic EMF appearance in an amorphous–crystalline thin ribbon of  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  when a high-temperature local heating zone moves along it. This phenomenon is associated with the process of crystallization of material, i. e., amorphous to a crystalline state transition. Thermokinetic EMF also occurs when the interface between the amorphous and crystalline phases is heated locally. In this case, the thermokinetic EMF appearance is associated with a potential difference between the regions and similar to thermokinetic EMF occurring in the thermocouple.

Studies on the thermokinetic EMF appearance due to the temperature effect on shape memory alloys during thermoelastic phase transformations allows one to more fully understand the thermokinetic EMF phenomenon. The results can find practical application in non-destructive testing of physical-mechanical properties of these alloys and as energy sources.

**Keywords:** TiNi alloys, thermokinetic EMF, amorphous ribbons, phase transformation

**For citation:** Rubanik V. V. Thermokinetic EMF in shape memory alloys under thermoelastic phase transformations. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 250–256 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-250-256

Наряду с термоэлектрическими явлениями Пельтье, Томсона, Зеебека, возникающими на границе раздела разнородных металлов, известно и явление возникновения электродвижущей силы (ЭДС) в однородном проводнике при нестационарном нагреве, т. е. перемещении вдоль него нагретого участка. При этом обязательным условием возникновения такого рода ЭДС является реализация фазового превращения в локальной зоне нагрева, например, в случае аллотропных фазовых превращений в железе при температуре 700–800 °С [1].

Естественно предположить, что такое явление может наблюдаться и в сплавах с эффектом памяти формы (ЭПФ) при обратном термоупругом фазовом превращении, протекающем при значительно более низких температурах, т. е. в этом случае в локальной зоне нагрева материал должен перейти из низкотемпературного мартенситного состояния (М) с ОЦК структурой в высокотемпературное – аустенитное (А) с ГЦК структурой (М→А). Причем, температура  $A_k$ , при которой материал полностью находится в аустенитном состоянии в зависимости от химического состава может быть, например, от –100 °С и ниже (низкотемпературные сплавы) до +100 °С и выше (высокотемпературные сплавы).

Более того, было предположено, что термокинетическая ЭДС должна возникать и при нестационарном охлаждении, т. е. когда вдоль образца с ЭПФ, находящегося в высокотемпературном аустенитном состоянии (А), перемещать локальную зону охлаждения, в которой обеспечивается прямое термоупругое фазовое превращение из аустенита в мартенсит (А→М).

Действительно, перемещая локальную зону нагрева протяженностью ~1,5 см со скоростью 0,44 см/с вдоль проволочного TiNi образца поочередно в одну, а затем в другую сторону, наблюдали возникновение устойчивой ЭДС (рис. 1). Нагрев осуществляли с помощью термовоздушной станции Lukey 702 от температуры начала перехода из мартенситного в аустенитное состояние  $M_s = 45$  °С, при котором TiNi сплав находится в низкотемпературном мартенситном состоянии, до 200 °С, т. е. температуры заведомо выше  $A_k = 76$  °С, при котором материал находится в аустенитном состоянии (рис. 2).

Поскольку в материалах на основе никелида титана количество мартенситной фазы определяется температурой образца, то и величина термокинетической ЭДС должна зависеть от величины температуры в зоне нагрева. Действительно, если температура в зоне нагрева ниже температуры начала обратного фазового перехода – термо-ЭДС в образце не наводится. Увеличение температуры в зоне нагрева до 55 °С вызывает возникновение термокинетической ЭДС, величина

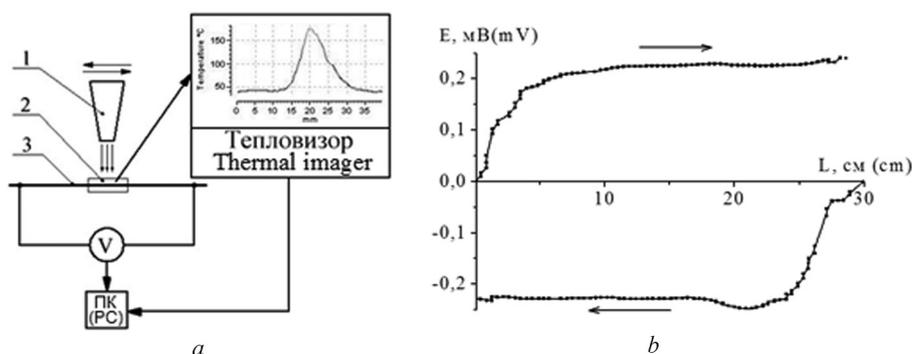


Рис. 1. Схема измерительного комплекса (а) и распределение термокинетической ЭДС по длине образца (b): 1 – нагреватель; 2 – область нагрева; 3 – образец. Стрелками указано направление перемещения зоны нагрева

Fig. 1. Scheme of the measuring complex (a) and distribution of thermokinetic EMF along the length of the sample (b): 1 – heater; 2 – heating area; 3 – sample. Arrows indicate the direction of heating zone movement

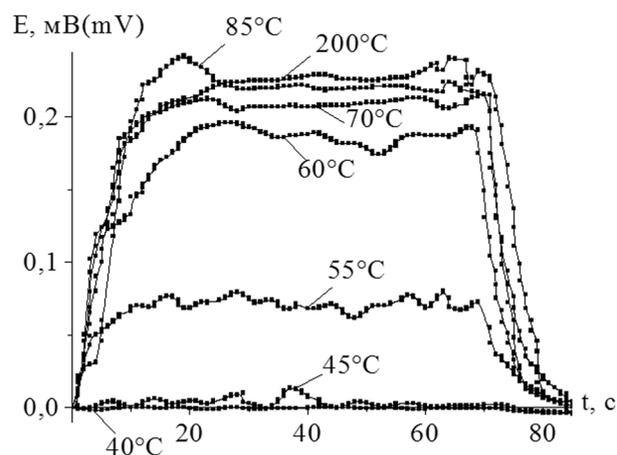


Рис. 2. Зависимости термокинетической ЭДС от температуры в зоне нагрева

Fig. 2. Dependences of thermokinetic EMF on temperature in heating zone

тенситной фазы. При температуре в зоне нагрева ниже температуры  $A_n$  термокинетическая ЭДС в образце не наводится, в интервале температур от  $A_n$  до  $A_k$  – ЭДС постепенно достигает своего максимального значения (0,22 мВ), дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменениям величины ЭДС. При этом величина термокинетической ЭДС практически не зависит от скорости перемещения зоны нагрева образца в интервале от 0,3 до 2 см/с [4].

Для объяснения возникновения термокинетической ЭДС предложена следующая модель, согласно которой в процессе перемещения участка нагрева ( $T > A_n$ ) с постоянной скоростью вдоль протяженного TiNi образца (изначально находящегося в мартенситном фазовом состоянии) по обе стороны от участка нагрева будут протекать фазовые превращения. На переднем фронте в результате нагрева – обратное фазовое превращение, на заднем фронте в результате охлаждения нагретого участка, посредством теплообмена с окружающей средой, – прямое фазовое превращение. Предположено, что на участках с фазовыми превращениями возникает контактная разность потенциалов, обусловленная взаимодействием аустенитной и мартенситной фаз с различным значением плотности электронных состояний на уровне Ферми [5]. Таким образом, при движении зоны нагрева вдоль проволочного TiNi образца на участках с прямым и обратным фазовыми превращениями за счет возникновения контактной разности потенциалов между аустенитом и мартенситом будет возникать термо-ЭДС. Величина возникающей термо-ЭДС на участках с прямым и обратным фазовым превращением будет различна, в связи с разными значениями температур мартенситных переходов этих превращений. Таким образом, величина термокинетической ЭДС, возникающая в результате движения участка нагрева ( $T > A_n$ ) вдоль TiNi образца, равна разнице значений термо-ЭДС, возникающих на участках с прямым и обратным фазовым переходами.

Для расчета величины термокинетической ЭДС ( $E$ ) предложено следующее выражение:

$$E(t, T_{\max}) = \int_{x=0}^{x=x_0+vt} \left[ \left( \frac{\partial S_{\text{пр}}(T(x, t))}{\partial x} \right) (T(x, t) - T^0) (1 - \gamma_{\text{обр}}(T_{\max})) \right] dx - \int_{x=x_0+vt}^x \left[ \left( \frac{\partial S_{\text{обр}}(T(x, t))}{\partial x} \right) (T(x, t) - T^0) \right] dx, \quad (1)$$

где  $x_0$  – координата источника нагрева в начальный момент времени;  $t$  – время;  $T(x, t)$  – температура проволочного образца в точке с координатой  $x$  в момент времени  $t$ ;  $v$  – скорость движения участка нагрева;  $T^0$  – температура проволочного TiNi образца в невозмущенном состоянии;  $S_{\text{пр}}$ ,

на которой составляет 30 % от максимально наблюдаемой. В случае перехода материала в зоне нагрева полностью в высокотемпературную аустенитную фазу, что соответствует нагреву выше  $A_k = 76$  °С, наблюдается максимальное значение термо-ЭДС, равное 0,22 мВ (рис. 2) [2; 3].

Таким образом, перемещение зоны нагрева в протяженных проволочных образцах никелида титана, находящихся в мартенситном состоянии, вызывает возникновение в них постоянной по величине и направлению электродвижущей силы. При изменении направления перемещения области нагрева на противоположное ЭДС меняет знак. Величина термокинетической ЭДС зависит от температуры в зоне нагрева и определяется полнотой фазовых превращений, т. е. количеством мар-

$S_{\text{обр}}$  – коэффициент термо-ЭДС при прямом и обратном фазовом превращении;  $\gamma_{\text{обр}}$ ,  $\gamma_{\text{пр}}$  – количество мартенсита при обратном и прямом фазовом превращении.

В расчетах необходимо также учитывать, что на участке с прямым переходом фазовое превращение будет претерпевать только та доля TiNi образца, которая совершила обратный фазовый переход при нагреве. Таким образом, доля TiNi образца, которая будет претерпевать прямой фазовый переход, зависит как от температуры, до которой охладится образец при конвекционном взаимодействии с окружающей средой, так и от количества образованного аустенита при обратном фазовом превращении ( $1 - \gamma_{\text{обр}}(T_{\text{max}})$ ).

Так как термо-ЭДС возникает при контакте двух разнородных веществ и изменении температуры, то при движении зоны нагрева с температурой ниже температуры начала обратного фазового перехода ( $T < A_{\text{н}}$ ), термо-ЭДС в проволочном образце возникать не будет (образец находится в мартенситном состоянии). При движении зоны нагрева вдоль проволочного образца TiNi с температурой выше температуры конца обратного фазового перехода ( $T > A_{\text{к}}$ ), участок зоны нагрева будет находиться в аустенитном состоянии. При этом, чем выше температура нагрева, тем больше градиент температуры около участка нагрева. При увеличении градиента температур будет увеличиваться ЭДС, возникающая в результате эффекта Бенедикса [6; 7]. Так как величина данной ЭДС незначительна, ее значением можно пренебречь. В связи с тем, что при мартенситном превращении доля мартенситной фазы оказывается однозначной функцией температуры и не зависит от скорости нагрева в широком интервале значений этих скоростей [8], величина термокинетической ЭДС также не должна зависеть от скорости движения зоны нагрева.

Для нахождения распределения температуры вдоль образца при движении зоны нагрева рассматривается случай, когда:

в месте нахождения источника нагрева нагрев проволочного образца до заданной температуры происходит мгновенно;

движение источника нагрева вдоль проволочного образца происходит с постоянной скоростью;

перенос тепловой энергии по длине образца в обе стороны от зоны нагрева осуществляется вследствие теплопроводности;

имеет место конвекционный теплообмен образца с окружающей средой.

С учетом изложенных выше предположений распределение температуры по длине образца описывается неоднородным дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma \frac{\partial T}{\partial x} \right) - Q(x + v_0 t) - b(T - T^w) \quad (2)$$

с начальными и краевыми условиями:

$$T(x, 0) = T^w, \quad 0 \leq x \leq x_f;$$

$$T(0, t) = T(x_f, t) = T^w, \quad t > 0.$$

Здесь  $x_f$  – координата конца проволочного образца;  $c$ ,  $\rho$  – удельная теплоемкость и плотность материала образца соответственно;  $\sigma$  – теплопроводность;  $b = \frac{p\alpha}{S}$ ;  $p$ ,  $S$  – периметр и площадь поперечного сечения проволоки;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена с окружающей средой;  $T$  – температура проволочного образца в заданный момент времени;  $T^w$  – температура окружающей среды;  $v_0$  – скорость движения участка нагрева;  $Q$  – мощность внутреннего источника тепловыделения.

Экспериментальное значение термокинетической ЭДС, возникающей при движении зоны нагрева вдоль проволочного образца TiNi, составляло до 0,2 мВ (рис. 2), что хорошо согласуется с рассчитанным по (1) и (2) значением 0,23 мВ.

В случае, если TiNi образец находится в исходном высокотемпературном аустенитном состоянии (А), то перемещая вдоль него локальную зону охлаждения (рис. 1), в которой обеспечивается прямое термоупругое фазовое превращение А→М, также наблюдали возникновение термокине-

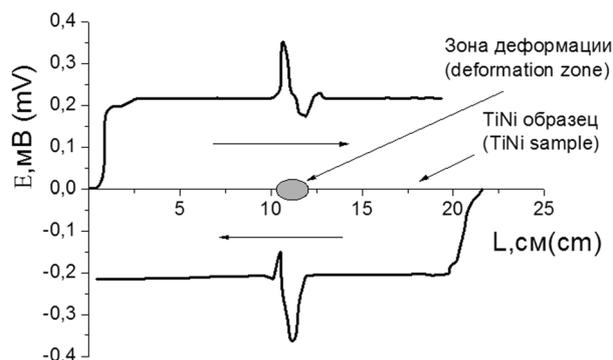


Рис. 3. Зависимость величины термокинетической ЭДС от местоположения зоны охлаждения в протяженном TiNi образце с участком, деформированным изгибом

Fig. 3. Dependence of the thermokinetic EMF value on the location of cooling zone in the extended TiNi sample with the area deformed during bending

термокинетической ЭДС (рис. 3) [10]. Это явление может быть использовано для неразрушающего контроля физико-механических свойств протяженных изделий, претерпевающих в зоне нагрева (охлаждения) фазовые превращения.

На основании данного явления были разработаны устройство и способ неразрушающего контроля однородности TiNi проволоки на ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Термоэлектрические явления наблюдаются и при нестационарном нагреве выше температуры кристаллизации материала, находящегося в аморфном или аморфно-кристаллическом состоянии [11]. Если вдоль тонкой аморфной ленты  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  толщиной 40 мкм и шириной 2 мм, полученной сверхбыстрым охлаждением из расплава<sup>1</sup>, перемещать зону нагрева с температурой 500 °С, что выше температуры кристаллизации, по образцу со скоростью 0,4 см/с, то возникает термо-ЭДС величиной 6 мВ (рис. 4, а), сохраняясь до прекращения нагрева.

Дальнейшие исследования термокинетической ЭДС проводили на ленте  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , состоящей из участка в середине образца, находящегося в кристаллической фазе ( $K_p$ ) и участков на концах образца, находящихся в аморфной фазе ( $A_m$ ) (рис. 4, с). Максимальная температура про-

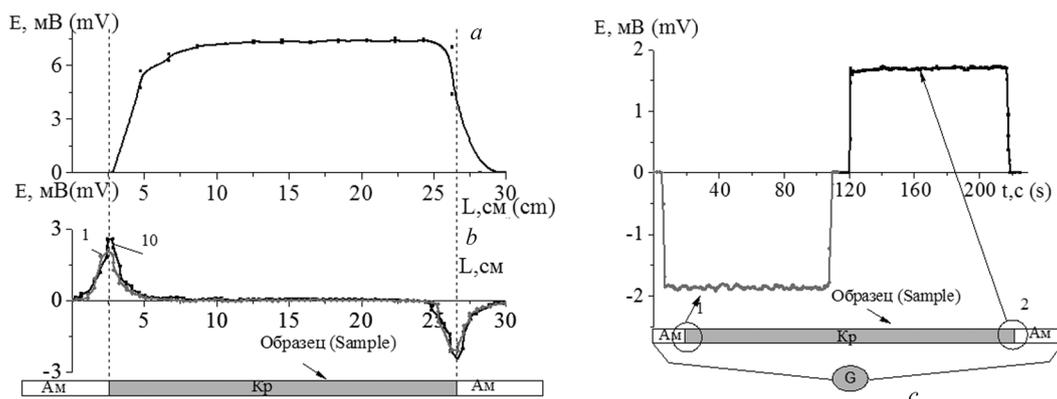


Рис. 4. Зависимости величины термокинетической ЭДС от местоположения зоны нагрева в ленточном образце  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ : а – во время кристаллизации (нагрев до 500 °С); б – после кристаллизации (нагрев до 100 °С) для 1 и 10 циклов; с – от времени при нагреве частично кристаллизованного образца  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в областях 1 и 2 до температуры 100 °С

Fig. 4. Dependences of the thermokinetic EMF value on the location of the heating zone in  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  ribbon: а – during crystallization (heating to 500 °С); б – after crystallization (heating to 100 °С) for 1 and 10 cycles; с – on the time when a partially crystallized  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  sample upon heating to 100 °С in areas 1 and 2

тической ЭДС [9]. При этом, естественно, необходимо, чтобы температура на участке охлаждения снижалась до температуры окончания превращения  $M_k$ , при которой материал полностью находится в мартенситном состоянии.

Так как кинетика термоупругих фазовых превращений зависит от химсостава образца, последний должен влиять и на значения термокинетической ЭДС. Более того, должна существовать и зависимость термокинетической ЭДС от деформационного состояния образца. Действительно, если в TiNi образце создать деформированный участок, то при перемещении зоны охлаждения или нагрева в зависимости от исходного состояния образца в этих участках наблюдается увеличение значения

<sup>1</sup> Устройство преобразования термомеханической энергии в электрическую: пат. 8747 Респ. Беларусь, МПК F 03 G 7/06 / В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., О. А. Петрова-Буркина; дата публ.: 30.12.12.

волокни в зоне нагрева составляла 100 °С, что выше температуры обратного фазового перехода на участке ленты  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , находящемся в кристаллической фазе, и ниже температуры кристаллизации. Нагрев ленты в области перехода от участка с кристаллической к участку с аморфной фазами приводит к возникновению устойчивой термо-ЭДС величиной до 3 мВ по абсолютному значению. При этом полярность термо-ЭДС не зависит от направления перемещения зоны нагрева и при периодическом тепловом воздействии по указанному режиму в области перехода от кристаллического к аморфному состоянию сохраняет свой знак и величину (рис. 4, b).

Явление возникновения устойчивой во времени термо-ЭДС порядка  $\pm 1,8$  мВ наблюдается и при стационарном локальном нагреве границы раздела кристаллической и аморфной фаз ленты  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  (рис. 4, c) до максимальной температуры 100 °С, что выше температуры обратного фазового перехода  $A_k$  на участке ленты сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , находящемся в кристаллической фазе, и ниже температуры кристаллизации. При этом знак термо-ЭДС меняется в зависимости от места расположения нагреваемого участка (от направления перехода: из аморфного в кристаллическое или наоборот).

Таким образом, в тонкой аморфно-кристаллической ленте  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  при перемещении вдоль нее высокотемпературной локальной зоны нагрева наблюдается возникновение устойчивой во времени термо-ЭДС порядка 6 мВ, что связано с процессом кристаллизации материала, т. е. переходом из аморфного состояния в кристаллическое. Термо-ЭДС возникает и при локальном нагреве границы раздела аморфной и кристаллической фаз. В этом случае проявление термо-ЭДС связывается с существованием областей с различными потенциалами и подобно термо-ЭДС, возникающей в термопаре.

Исследования явления возникновения термо-ЭДС несомненно позволяют более полно понять процессы, происходящие при тепловом воздействии на сплавы с памятью формы при термоупругих фазовых превращениях, а также переходе из аморфного в кристаллическое состояние, и могут найти практическое применение при неразрушающем контроле физико-механических свойств этих сплавов и в качестве источников электроэнергии<sup>1</sup>.

### Список использованных источников

1. Фурмаков, Е. Ф. Электрический ток, вызванный движением поверхности раздела фаз в металле / Е. Ф. Фурмаков // *Фундаментальные проблемы естествознания и техники. Труды конгресса* – 98. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. – Т. 1, вып. 21. – С. 377–378.
2. Рубаник, В. В. Электросопротивление никелида титана при нестационарном нагреве / В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., О. А. Петрова-Буркина // *Письма о материалах*. – 2012. – Т. 2. – С. 71–73.
3. Rubanik, V. V. Peculiarities of thermoelectric force behaviour in nikelide titane under unsteady heating / V. V. Rubanik, V. V. Rubanik Jr., O. A. Petrova-Burkina // *Materials Science Forum*. – 2013. – Vol. 738–739. – P. 292–296.
4. Рубаник, В. В. Расчет термокинетической ЭДС при обратном фазовом переходе в никелиде титана / В. В. Рубаник, А. В. Лесота, В. В. Рубаник мл. // *Письма о материалах*. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 96–100.
5. Кулькова, С. Е. Изменения электронной структуры при B2–B19' мартенситном превращении в никелиде титана / С. Е. Кулькова, Д. В. Валуйский, И. Ю. Смолин // *Физика твердого тела*. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 706–713.
6. Bulat, L. P. Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials* / L. P. Bulat., L. I. Anatychuk. – New York, London, Tokyo: CRC Press, 2005. – Ch. 3. DOI: 10.1201/9781420038903.ch3
7. Golestaneh, A. A. *Materials of the International Conference «Martensitic on Transformation»* / A. A. Golestaneh. – Massachusetts, 1979. – 58 p.
8. Гюнтер, В. Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В. Э. Гюнтер, В. Н. Ходоренко. – Томск, 2006. – 55 с.

<sup>1</sup> Устройство для измерения термо-ЭДС на участке протяженного изделия из сплава с памятью формы и способ определения неоднородных участков протяженного изделия из сплавов с памятью формы: пат. 19012 Респ. Беларусь, МПК G 01 N 25/16 / В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., О. А. Петрова-Буркина; дата публ. 28.02.15; Устройство для измерения электросопротивления на участке протяженного изделия из сплава с памятью формы и способ определения неоднородных участков протяженного изделия из сплавов с памятью формы: пат. 19017 Респ. Беларусь, МПК G 01 N 25/16 / В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., О. А. Петрова-Буркина; дата публ. 28.02.15; Способ определения неоднородных участков протяженного изделия из сплава с памятью формы: пат. РФ, МПК G01N 25/16 / В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., А. В. Лесота; дата публ.: 29.07.16.

9. Рубаник, В. В. Термокинетическая ЭДС в сплаве TiNi при инициировании прямого фазового перехода / В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., А. В. Лесота // Вестн. Тамбовского ун-та. Сер. Естественные и технические науки. – 2015. – Т. 20, вып. 2. – С. 490–493.

10. Rubanik, V. V. Thermokinetic EMF under direct phase transformation / V. V. Rubanik, A. V. Lesota, V. V. Rubanik jr. // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Vol. 4, N 3. – P. 4712–4716. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.04.057

11. Resnina N., Belyaev S., Shelyakov F. Martensitic transformation in amorphous-crystalline Ti-Ni-Cu and Ti-Hf-Ni-Cu thin ribbons // *The European Phys. J.* – 2008. – Vol. 158, N 1. – P. 21–26. DOI: 10.1140/epjst/e2008-00648-4

## References

1. Furmakov E. F. Electric current caused by motion of interface in metal. *Fundamental'nye problemy estestvoznaniya i tekhniki. Trudy kongressa – 98 = Fundamental problems of natural sciences and engineering. Congress – 98 proceedings*. St. Petersburg, Saint Petersburg State University, 1999, vol. 1, no. 21, pp. 377–378 (in Russian).

2. Rubanik V. V., Rubanik V. V. jr., Petrova-Burkina O. A. Electrical resistance in titanium nickelide upon non-stationary heating. *Letters on materials*, 2012, vol. 2, pp. 71–73. DOI: 10.22226/2410-3535-2012-2-71-73

3. Rubanik V. V., Rubanik V. V. jr., Petrova-Burkina O. A. Peculiarities of thermoelectric force behaviour in nickelide titanium under unsteady heating. *Materials Science Forum*, 2013, vol. 738–739, pp. 292–296.

4. Rubanik V. V., Lesota A. V., Rubanik V. V. jr. Calculation of the thermokinetic EMF during a reverse phase transformation in TiNi alloys. *Letters about materials*, 2017, vol. 7, no. 2, pp. 96–100. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-2-96-100

5. Kulkova S. E., Valujsky D. V., Smolin I. Yu. Changes in the electronic structure upon the B2–B19' martensitic transformation in titanium-nickel. *Physics of the Solid State*, 2001, vol. 43, no. 4, pp. 737–745. DOI: 10.1134/1.1366004

6. Bulat L. P., Anatychuk L. I. Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials*. New York, London, Tokyo, CRC Press, 2005, ch. 3. DOI: 10.1201/9781420038903.ch3

7. Golestaneh A. A. *Materials of the International Conference «Martensitic on Transformation»*. Massachusetts, 1979. 58 p.

8. Gyunter V. E., Hodorenko V. N. *Nickelide of titanium. Medical material of new generation*. Tomsk, 2006. 55 p.

9. Rubanik V. V., Rubanik V. V. jr., Lesota A. V. Thermokinetic EMF in TiNi alloy under initiating direct phase transition. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences*, 2015, vol. 20, no. 2, pp. 490–493 (in Russian).

10. Rubanik V. V., Lesota A. V., Rubanik V. V. jr. Thermokinetic EMF under direct phase transformation. *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4, no. 3, pp. 4712–4716. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.04.057

11. Resnina N., Belyaev S., Shelyakov F. Martensitic transformation in amorphous-crystalline Ti-Ni-Cu and Ti-Hf-Ni-Cu thin ribbons. *The European Physical Journal Special Topics*, 2008, vol. 158, no. 1, pp. 21–26. DOI: 10.1140/epjst/e2008-00648-4

## Информация об авторе

Рубаник Василий Васильевич – член-корреспондент, д-р техн. наук, директор. Институт технической акустики НАН Беларуси (пр-т Генерала Людникова, 13, 210023, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: ita@vitebsk.by.

## Information about the author

Rubanik Vasili Vasilievich – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Director. Institute of Technical Acoustics of National Academy of Sciences of Belarus (13, General Lyudnikov Ave., 210023, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: ita@vitebsk.by.