

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

МИНСК, БЕЛОРУССКАЯ НАУКА, 2015, ТОМ 59, № 2

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Редакционная коллегия:

В. Г. Гусаков (главный редактор),
А. В. Кильчевский (заместитель главного редактора),
С. Я. Килин (заместитель главного редактора),
С. А. Чижик (заместитель главного редактора),
И. М. Богдевич, Н. А. Борисевич, П. А. Витязь,
И. Д. Волоотовский, И. В. Гайшун, С. В. Гапоненко, А. Е. Дайнеко, И. В. Залуцкий,
О. А. Ивашкевич, Н. А. Изобов, Н. С. Казак, А. А. Коваленя,
Ф. Ф. Комаров, И. В. Котляров, В. А. Лабунов, А. П. Ласковнев, О. Н. Левко,
А. И. Лесникович, В. Ф. Логинов, А. А. Махнач, А. А. Михалевич,
М. Е. Никифоров, В. А. Орлович, О. Г. Пенязьков, Ю. М. Плескачевский,
Н. С. Сердюченко, А. Ф. Смянович, Л. М. Томильчик, С. А. Усанов,
Л. В. Хотылева, В. А. Хрипач, И. П. Шейко,
ведущий редактор **Т. П. Петрович**

Адрес редакции:

220072, Минск, ул. Академическая, 1, к. 119,
тел. 284-19-19

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

E-mail: doklady_nanb@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Княжище Л. Б. Немонотонные функционалы в условиях устойчивости и стабилизации для систем нейтрального типа	5
Мазель М. Х., Пиндрик О. И. Канонический вид дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка с комплексными коэффициентами	12
Жук А. И., Яблонский О. Л. Оценки скорости сходимости к ассоциированным решениям дифференциальных уравнений с обобщенными коэффициентами в алгебре мнемофункций	17
Евхута Н. А., Евхута О. Н., Забрейко П. П. Свойства гладкости интегральных операторов Урысона и метод Ньютона–Канторовича	23

ФИЗИКА

Гуринович Л. И., Гапоненко С. В., Артемьев М. В., Прудников А. В. Фотолюминесценция полупроводниковых нанокристаллов с 1-, 2- и 3-мерным пространственным ограничением, помещённых во внешнее электрическое поле	29
---	----

Пашкевич Г. А., Ропот П. И., Ульянова В. А., Зазерин А. И. Сенсоры ультрафиолетового излучения на основе монокристаллических наноструктур оксида цинка на подложках ниобата лития	34
Кашевский Б. Э., Жолудь А. М., Кашевский С. Б. Одночастичная и коллективная моды магнитной сепарации эритроцитов	40
Овсинок Е. М. Уравнение Паули для частицы со спином 1 в сферическом пространстве Римана, точные решения	47
<i>ХИМИЯ</i>	
Дормешкин Д. О., Свирид А. В., Гилеп А. А., Усанов С. А. Пептидный фаговый дисплей в скрининге пептидомиметиков тромбоксан синтазы.	53
Кошевар В. Д. Аномалии реологического поведения смешанных водных дисперсий полимеров и минеральных порошков	61
Свиридова Т. В., Логвинович А. С., Свиридов Д. В. Электрохимическое соосаждение никеля и частиц триоксида молибдена с регулируемой редокс-активностью.	68
Бумагин Н. А., Клецков А. В., Петкевич С. К., Зеленковский В. М., Поткин В. И. Синтез и каталитическая активность новых комплексов палладия(II) с замещенными изоксазольными и изотиазольными лигандами.	72
Добыш В. А., Иванец А. И., Азарова Т. А., Батсүрэн Д., Тунсаг Ж., Оюунцэцэг Ж., Ганбаатар Ж., Тарасевич В. А., Агабеков В. Е. Синтез и свойства биоактивных органоинеральных композитов для защиты керамических фильтрующих материалов.	79
<i>БИОЛОГИЯ</i>	
Бычкова Е. И. Гельминтофауна чужеродных видов рыб семейства Gobiidae в речных экосистемах Беларуси	84
Вязов Е. В., Шалыго Н. В. Влияние спектрального состава светодиодного излучения на активность антиоксидантных ферментов и накопление защитных белков в растениях огурца (<i>Cucumis sativus</i> L.).	87
<i>МЕДИЦИНА</i>	
Фролова А. В., Косинец А. Н., Дубина И. Н., Дениженко А. Г., Морыганов А. П. Перевязочные средства, обработанные биологически активными нанокompозитными материалами.	93
<i>ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ</i>	
Храмцов П. П., Пенязьков О. Г., Васецкий В. А., Грищенко В. М., Махнач А. И., Ших И. А. Двухступенчатая легкогазовая магнитоплазменная метательная установка для баллистических испытаний в условиях глубокого вакуума	99
<i>СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ</i>	
Бабосов Е. М. Возрастающая значимость культуры в преодолении коррупции	105
Котляров И. В. Дихотомия «государство–гражданское общество» в историческом нарративе (социологический дискурс).	108
<i>АГРАРНЫЕ НАУКИ</i>	
Петухова М. А. Аминокислотный состав и биологическая ценность белков мяса свиней различных генотипов.	118

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2015. Т. 59, № 2

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

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

Сдано в набор 07.04.2015. Выпуск в свет 28.04.2015. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 138 экз. Заказ 65.

Цена номера: индивидуальная подписка – 70 150 руб.; ведомственная подписка – 169 991 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, 2015

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

MINSK, BELORUSSKAYA NAUKA, 2015, Vol. 59, N 2

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

Editorial Board:

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

Address of the Editorial Office:

220072, Minsk, 1 Akademicheskaya Str., room 119

telephone: 284-19-19

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

E-mail: doklady_nanb@mail.ru

CONTENTS

MATHEMATICS

Knyazhishche L. B. Nonmonotonic functionals in stability and stabilization conditions for neutral type systems	5
Mazel M. H., Pindrik O. I. Canonical form of second-order partial differential equations with complex coefficients	12
Zhuk A. I., Yablonski A. L. Estimation of a convergence rate to associated solutions of differential equations with generalized coefficients in the algebra of mnemofunctions	17
Evkhuta N. A., Evkhuta O. N., Zabreiko P. P. Smoothness properties of the Uryson integral operators and the Newton–Kantorovich method	23
	3

PHYSICS

- Gurinovich L. I., Gaponenko S. V., Artemyev M. V., Prudnikau A. V.** Photoluminescence of semiconductor nanocrystals with 1D, 2D and 3D spatial confinement under external electric field 29
- Pashkevich G. A., Ropot P. I., Ulianova V. A., Zazerin A. I.** UV sensors based on zinc oxide crystalline nanostructures on the lithium niobate substrate 34
- Kashevsky B. E., Zholid A. M., Kashevsky S. B.** Single-particle and collective modes in magnetic separation of red blood cells 40
- Ovsiyuk E. M.** Pauli equation for a spin 1 particle in the spherical Riemann space, exact solutions 47

CHEMISTRY

- Dormeshkin D. O., Svirid A. V., Gilep A. A., Usanov S. A.** Screening of thromboxane synthase peptidomimetics by peptide phage display 53
- Koshevar V. D.** Anomalies of the rheological behavior of mixed water dispersions of polymers and mineral powders 61
- Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Sviridov D. V.** Electrochemical co-deposition of nickel and molybdenum trioxide with controlled redox-activity 68
- Bumagin N. A., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Zelenkovskii V. M., Potkin V. I.** Synthesis and catalytic activity of new palladium(II) complexes with substituted isoxalolic and isothiazolic ligands 72
- Dobysch V. A., Ivanets A. I., Azarova T. A., Batsuren D., Tunsag J., Oyuntsetseg J., Ganbaatar J., Tarasevich V. A., Agabekov V. E.** Synthesis and properties of organic-mineral bioactive composites for protection of ceramic filtrating materials 79

BIOLOGY

- Bychkova E. I.** Helminth fauna of the invasive species of Gobiidae family fishes in reservoirs of Belarus 84
- Viazau Y. V., Shalygo N. V.** Effect of the spectral composition of LED lighting on the activity of antioxidant enzymes and the defensive protein content in cucumber plants (*Cucumis sativus* L.) 87

MEDICINE

- Frolova A. V., Kosinets A. N., Dubina I. N., Denizhenko A. G., Moryganov A. P.** Dressings processed by biologically active nanocomposite materials 93

TECHNICAL SCIENCES

- Khramtsov P. P., Penyazkov O. G., Vasetsky V. A., Grishchenko V. M., Mahnach A. I., Shikh I. A.** Two-stage light-gas magnetic plasma launcher for ballistic tests under high vacuum conditions 99

SOCIAL SCIENCES AND HUMANITIES

- Babosov Ye. M.** Growing importance of culture in overcoming corruption 105
- Kotlyarov I. V.** “State–civil society” dichotomy in the historical narrative (sociological discourse) 108

AGRARIAN SCIENCES

- Petukhova M. A.** Amino acid composition and biological value of proteins in the meat of different-genotype pigs 118

МАТЕМАТИКА

УДК 517.937

Л. Б. КНЯЖИЦЕ

НЕМОНОТОННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ В УСЛОВИЯХ УСТОЙЧИВОСТИ
И СТАБИЛИЗАЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ НЕЙТРАЛЬНОГО ТИПА

(Представлено академиком И. В. Гайшуном)

Институт математики НАН Беларуси, Минск

Поступило 04.03.2015

Введение. В настоящей работе рассматриваются функционально-дифференциальные уравнения нейтрального типа (НФДУ):

$$\frac{d}{dt}D(t, x_t) = f(t, x_t), f(t, 0) \equiv 0. \quad (1)$$

Здесь и всюду ниже используются следующие обозначения: $C = C([-r, 0], R^n)$ – пространство непрерывных на отрезке $[-r, 0]$ функций со значениями в R^n ; $\Omega \subseteq R \times C$ – открытое множество; $f: \Omega \rightarrow R^n$ – непрерывная функция; $D: \Omega \rightarrow R^n$, причем D – атомарный в нуле [1] оператор, который называется разностным оператором уравнения (1); $x_t(\theta) = x(t + \theta)$ для $\theta \in [-r, 0]$; $\|x_t\| = \max_{\theta \in [-r, 0]} |x(t + \theta)|$ – норма x_t в пространстве C ; $B(H)$ – шар в C радиуса H с центром в нуле. Для всякой пары $(t_0, \varphi_0) \in \Omega$ функция $x \in C([t_0 - r, t_0 + A], R^n)$ (в дальнейшем $x(t, t_0, \varphi_0)$) называется решением уравнения (1) с начальным условием $x_{t_0} = \varphi_0$ на интервале $[t_0, t_0 + A]$, если $D(t, x_t(t_0, \varphi_0))$ – непрерывно дифференцируема и удовлетворяет уравнению (1) для любого $t \in [t_0, t_0 + A]$ (A может быть и бесконечность). Функции f и D предполагаются такими, что обеспечены существование решений уравнения (1) и их непрерывная зависимость от начальных данных $(t_0, \varphi_0) \in \Omega$. Скалярные, монотонно возрастающие функции a, b, ω такие, что $a(0) = b(0) = \omega(0) = 0$, называются функциями класса Хана.

Устойчивость по Ляпунову тривиального решения $x(t) \equiv 0$ уравнения (1), а также неустойчивость, асимптотическая и равномерная асимптотическая устойчивость понимаются в обычном смысле [1]. Разностный оператор D уравнения (1) называется устойчивым, асимптотически устойчивым [1], если нулевое решение однородного уравнения $D(t, y_t) = 0$ равномерно устойчиво, равномерно асимптотически устойчиво.

Ниже для формулировки условий асимптотической устойчивости решений НФДУ (1) будем использовать непрерывные, липшицевые по второму аргументу вспомогательные функционалы $V: R \times C \rightarrow R$, которые далее называются функционалами Ляпунова. Для всякой пары $(t, \varphi) \in \Omega$ определим, следуя [1], величину (если существует конечная)

$$\dot{V}(t, \varphi) = \limsup_{h \rightarrow +0} \frac{1}{h} [V(t + h, x_{t+h}(t, \varphi)) - V(t, \varphi)], \quad (2)$$

которую будем называть производной функционала V вдоль решений уравнения (1). Кроме того, мы будем использовать функционалы Ляпунова в качестве вспомогательных функций не только при изучении устойчивости, но и при формулировке и обосновании новых приемов стабилизации положения равновесия в рамках теории Беллмана. Отметим несколько ключевых обстоятельств, возникающих при использовании приемов второго метода Ляпунова для изучения устойчивости и стабилизации решений уравнения (1). При использовании немонотонных функ-

ционалов Ляпунова для доказательства асимптотической устойчивости стабилизируемого положения равновесия одна из основных трудностей связана с тем, что в уравнении (1) задается лишь величина $\frac{d}{dt}D(t, x_t)$, а не $\dot{x}(t)$. Следствием этого обстоятельства является то, что вычисление величины производной (2) становится проблематичным даже для достаточно гладких функций $V_1: R^n \rightarrow R_+$, которые, как известно, должны быть составной частью большинства функционалов Ляпунова, как правило, устроенных в виде суммы $V(t, \varphi) = V_1(t, \varphi(0)) + V_2(t, \varphi)$, где $V_1(t, \varphi(0))$ – «сосредоточенная» часть функционала, а $V_2(t, \varphi)$ – «распределенная» часть.

Упомянутая выше трудность легко преодолевается, если «сосредоточенная» часть выбирается в виде $V_1(t, D(t, \varphi))$. Однако, выбрав «сосредоточенную» часть в виде $V_1(t, D(t, \varphi))$ нельзя (даже для устойчивого разностного оператора D) получить оценку

$$a(|\varphi(0)|) \leq V_1(t, D(t, \varphi)) \quad \forall \varphi \in B(H),$$

необходимую для доказательства устойчивости решений уравнения (1) в рамках второго метода Ляпунова.

Преодолеть это обстоятельство можно, если использовать оценку [1; 2]

$$a(|D(t, \varphi)|) \leq V_1(t, D(t, \varphi)) \quad \forall \varphi \in B(H).$$

Использование такой оценки, по сути, требует априорной устойчивости разностного оператора. С другой стороны, новые признаки устойчивости, основанные на использовании немонотонных функционалов [2], позволяют в ряде случаев использовать более гибкие оценки и, как следствие, отказаться от априорного требования устойчивости разностного оператора. Развитию этих приемов работы с вспомогательными функционалами и их применению к задачам стабилизации и посвящена данная работа. Всюду ниже предположение, что функция f отображает $R \times$ (ограниченные множества из C) в ограниченные множества в R^n можно опустить, если известно, что для некоторой константы F выполнена оценка

$$|f(t, x_t)| \leq F \quad \forall t \in R_+, \forall \|x_t\| \leq H.$$

Использование немонотонных функционалов в признаках асимптотической устойчивости систем с запаздыванием нейтрального типа. Приведем новые условия асимптотической устойчивости для уравнений с устойчивым разностным оператором, ориентированные на использование функционалов Ляпунова, не являющихся монотонными вдоль траекторий исследуемого уравнения. В сравнении с работой [2] эти условия являются более гибкими, поскольку требуют положительной определенности величины $\dot{V}(t, \varphi)$, лишь на некотором подмножестве фазового пространства системы.

Т е о р е м а 1. Пусть в уравнении (1) оператор D асимптотически устойчив, функция f отображает $R \times$ (ограниченные множества из C) в ограниченные множества в R^n . Если найдется функционал V , числа $k_1 > 1$, $k_2 > 1$, $H > 0$ и функции класса Хана a, b, ω такие, что для $(t, x_t) \in R_+ \times B(H)$ выполняются условия

$$a(|x(t)|) \leq V(t, x_t), \text{ если } k_1 |x(t)| \geq \|x_t\|, \quad (3)$$

$$\dot{V}(t, x_t) \leq 0, \text{ если } V(t, x_t) > 0 \text{ и } k_2 V(t, x_t) \geq V(t + \alpha, x_{t+\alpha}) \quad \forall \alpha \in [-r, 0], \quad (4)$$

$$\dot{V}(t, x_t) \leq -\omega(|D(t, x_t)|), \text{ если } V(t, x_t) > 0 \text{ и } k_2 V(t + \theta, x_{t+\theta}) \geq V(t + \alpha, x_{t+\alpha}) \quad \forall \alpha, \forall \theta \in [-r, 0], \quad (5)$$

то положение равновесия $x(t) \equiv 0$ уравнения (1) асимптотически устойчиво.

Т е о р е м а 2. Пусть в уравнении (1) оператор D асимптотически устойчив, функция f отображает $R \times$ (ограниченные множества из C) в ограниченные множества в R^n , решения $x(t, t_0, \varphi_0)$ непрерывно зависят от начальных данных $(t_0, \varphi_0) \in R_+ \times B(H)$ равномерно по $t_0 \in R_+$. Если найдется функционал V , числа $k_1 > 1$, $k_2 > 1$, $H > 0$ и функции класса Хана a, b, ω такие, что для $(t, x_t) \in R_+ \times B(H)$ выполняются условия (3), (4), (5) и условие

$$V(t, x_t) \leq b(\|x_t\|), \text{ если } k_1 |x(t)| \geq \|x_t\|,$$

то положение равновесия $x(t) \equiv 0$ уравнения (1) равномерно асимптотически устойчиво.

Доказательство этих утверждений опирается на несколько вспомогательных лемм, имеющих и самостоятельный интерес. Приведем формулировки этих утверждений.

Л е м м а 1. Пусть в уравнении (1) оператор D асимптотически устойчив, функция f отображает R^{\times} (ограниченные множества из C) в ограниченные множества в R^n . Если найдется функционал V , числа $k_1 > 1$, $k_2 > 1$, $H > 0$ и функции класса Хана a, b, ω такие, что для $(t, x_t) \in R_+ \times B(H)$ выполняются условия (3), (4), то для всякого решения $x(t)$ такого, что $\|x_t\| \leq H \forall t \in R_+$ существует конечный $\lim_{t \rightarrow \infty} V(t, x_t) = v > 0$.

Отметим, что приведенная лемма описывает расположение решений относительно поверхностей уровня функционала V , что, в отличие от случая монотонных функционалов, далеко не очевидно.

В свою очередь, следующая лемма предоставляет информацию о расположении траекторий относительно нулевой поверхности уровня некоторого вспомогательного функционала $W(t, x_t)$, знакоположительного в области $\|x_t\| \leq H$. Данный функционал возникает при вычислении оценки величины производной функционала V в условии (4).

Л е м м а 2. Пусть в уравнении (1) оператор D асимптотически устойчив, функция f отображает R^{\times} (ограниченные множества из C) в ограниченные множества в R^n . Если найдется функционал V , числа $k_1 > 1$, $k_2 > 1$, $H > 0$ и функции класса Хана a, b, ω такие, что для $(t, x_t) \in R_+ \times B(H)$ выполняется условие (3) и условие (4) в виде неравенства

$$\dot{V}(t, x_t) \leq -W(t, x_t), \text{ если } V(t, x_t) > 0 \text{ и } k_2 V(t, x_t) \geq V(t + \alpha, x_{t+\alpha}) \forall \alpha \in [-r, 0],$$

где функционал $W(t, x_t)$ знакоположителен в области $\|x_t\| \leq H$, то для всякого решения $x(t)$ такого, что $\|x_t\| \leq H \forall t \in R_+$ существует $\lim_{t \rightarrow \infty} W(t, x_t) = 0$.

Опираясь на эти леммы, легко может быть получено доказательство сформулированных выше теорем по аналогии с доказательствами соответствующих результатов из работ [3–5].

Помимо доказательства признаков асимптотической устойчивости, приведенные выше леммы предоставляют эффективный инструмент и для изучения локализации предельных множеств решений систем нейтрального типа как относительно поверхностей уровня самого функционала V , так и относительно поверхностей уровня функционалов W , построенных при вычислении оценок величины $\dot{V}(t, x_t)$.

Отметим, что данные условия ориентированы на применение ряда известных конструкций функционала Ляпунова [1; 2; 6], однако выгодно отличаются от известных условий асимптотической устойчивости тем, что условие на знак производной функционала в этих теоремах намного слабее известных ранее. Последнее обстоятельство, в перспективе, должно приводить к ослаблению требований, налагаемых на коэффициенты и управление системы, применяемое для достижения ее стабилизации.

Кроме того, опишем несколько важных частных случаев, имеющих самостоятельную значимость как для теории, так и для приложений управляемых систем нейтрального типа. Одним из важнейших частных случаев является случай автономных систем

$$\frac{d}{dt} D(x_t) = f(x_t), f(0) \equiv 0. \quad (6)$$

Для таких систем использованы немонотонные функционалы, у которых «сосредоточенная» часть является комбинацией знакоопределенной функции и разностного оператора, т. е. $V(x_t) = V_1(D(x_t)) + V_2(x_t)$, где V_1 – функция из R^n в R_+ , задающая сосредоточенную часть функционала, а V_2 – функционал, не являющийся атомарным [1] в нуле и задающий распределенную часть V . Для таких функционалов целесообразно требовать выполнения в $B(H)$ следующей оценки величины функционала $V(x_t)$

$$a(|x(t)|) \leq V(x_t) \leq b(\|x_t\|), \text{ если } k_1 |x(t)| \geq \|x_t\|. \quad (7)$$

Для величины производной функционала в такой ситуации логично использовать следующие оценки:

$$\dot{V}(x_t) \leq -W(x_t), \text{ если } k_2 V(x_t) \geq V(x_{t+\alpha}) \forall \alpha \in [-r, 0], \quad (8)$$

где функционал W является знакоположительным, т. е. $W(x_t) \geq 0$.

В более узкой области фазового пространства величина $\dot{V}(x_t)$ должна удовлетворять более жесткому условию, аналогичному требованию положительной определенности,

$$\dot{V}(x_t) \leq -w(\|D(x_t)\|), \text{ если } k_2 V(x_{t+\theta}) \geq V(x_{t+\alpha}) \forall \alpha, \forall \theta \in [-r, 0], \quad (9)$$

где $\|D(x_t)\| = \max_{\theta \in [-r, 0]} |D(x_{t+\theta})|$.

Используя такие функционалы, установлены следующие утверждения, описывающие асимптотическое поведение решений автономных систем.

Т е о р е м а 3. Пусть в уравнении (6) оператор D асимптотически устойчив, функция f отображает ограниченные множества из C в ограниченные множества в R^n .

Если найдется функционал V , числа $k_2 > 1$, $H > 0$ и функции класса Хана a, b, ω такие, что для $x_t \in B(H)$ выполняются условия (7), (8), то положение равновесия $x(t) \equiv 0$ уравнения (6) равномерно устойчиво.

Если при этом положение равновесия $x(t) \equiv 0$ уравнения (6) не является асимптотически устойчивым, то всякое решение $x(t)$, не стремящееся к положению равновесия $x(t) \equiv 0$, стремится при $t \rightarrow \infty$ к множеству

$$W_0 = \{x_t \mid W(x_t) = 0, k_2 V(x_{t+\theta}) \geq V(x_{t+\alpha}) \forall \alpha, \forall \theta \in [-r, 0]\}. \quad (10)$$

Основываясь на этой теореме, описывающей расположение траекторий в окрестности положения равновесия автономной системы, установлен следующий признак равномерной асимптотической устойчивости таких систем.

Т е о р е м а 4. Пусть в уравнении (6) оператор D асимптотически устойчив, функция f отображает ограниченные множества из C в ограниченные множества в R^n .

Если найдется функционал V , числа $k_2 > 1$, $H > 0$ и функции класса Хана a, b, ω такие, что для $x_t \in B(H)$ выполняются условия (7), (8), (9), то положение равновесия $x(t) \equiv 0$ уравнения (6) равномерно асимптотически устойчиво.

Если же условия теоремы 3 выполнены, а условие (9) не выполнено, то следует построить подмножества W_0^c множества W_0 , описанного в (10). Эти подмножества задаются следующим образом:

$$W_0^c = \{x_t \mid W(x_t) = 0, V(x_t) = c > 0\}.$$

Опираясь на теорему 3 легко показать, что, если условия теоремы 3 выполнены, а положение равновесия не является асимптотически устойчивым, то найдутся сколь угодно малые числа $c > 0$, такие что во множестве W_0^c обязательно содержится целая положительная полутраектория. Таким образом, отсутствие во множествах W_0^c при всех достаточно малых $c > 0$ целых положительных полутраекторий уравнения (6) является достаточным условием асимптотической устойчивости, аналогичным хорошо известной для ОДУ теореме Барбашина–Красовского.

Использование немонотонных функционалов для синтеза управлений, стабилизирующих системы с запаздыванием нейтрального типа. В настоящем разделе рассматриваются системы уравнений с запаздыванием, имеющие контур управления

$$\frac{d}{dt} D(t, x_t) = f(t, x_t, u_t), f(t, 0, 0) \equiv 0, \quad (11)$$

где $f : R_+ \times C([-r, 0], R^n) \times D([-r, 0], R^m) \rightarrow R^n$, $u : R_+ \times C([-r, 0], R^n) \times D([-r, 0], R^m) \rightarrow R^m$, $x_t(\theta) = x(t + \theta)$, $\theta \in [-r, 0]$.

Здесь и всюду ниже $D_m = D([-r, 0], R^m)$ – множество ограниченных, кусочно-непрерывных функций $\psi : [-r, 0] \rightarrow R^m$, $\|\psi\| = \sup_{\theta \in [-r, 0]} |\psi(\theta)|$.

Функция f предполагается такой, чтобы для любых $(t_0, \varphi_0) \in R_+ \times C_n$, $\|\varphi_0\| \leq H$, и для всякой кусочно-непрерывной функции $u: R_+ \times C_n \times D_m \rightarrow R^m$ обеспечить существование дифференцируемого при $t > t_0$ решения $x(t, t_0, \varphi_0, u(t, x_t, u_t))$ такого, что $x(t_0, t_0, \varphi_0, u(t_0, x_{t_0}, u_{t_0})) = \varphi_0$.

Функция $u(t, \varphi, \psi)$ ($u(t, 0, 0) \equiv 0$) в дальнейшем строится таким образом, чтобы положение равновесия $x(t) \equiv 0$ «замкнутой» системы (11) было равномерно асимптотически устойчивым либо асимптотически устойчивым в обычном смысле.

Задачу выбора такой функции u будем называть задачей стабилизации. Если же дополнительно задан некоторый функционал $\omega: R_+ \times C_n \times D_m \rightarrow R$, то задачу поиска управления u , минимизирующего величину

$$I = \int_{t_0}^{\infty} \omega(\tau, x_\tau, u_\tau) d\tau,$$

будем называть задачей оптимальной стабилизации.

При этом говоря об оптимальности некоторого управления $u^0(t, \varphi, \psi)$, всюду ниже будем иметь в виду следующее: найдется такое число $0 < h \leq H$, что для всякого иного стабилизирующего систему (11) управления $u(t, \varphi, \psi)$ верно

$$\int_{t_0}^{\infty} \omega(\tau, x_\tau^0, u_\tau^0) d\tau \leq \int_{t_0}^{\infty} \omega(\tau, x_\tau, u_\tau) d\tau,$$

если начальное условие (t_0, φ_0) таково, что решение $x^0(t, t_0, \varphi_0, u^0(t, x_t, u_t))$, соответствующее $u^0(t, \varphi, \psi)$, и решение $x(t, t_0, \varphi_0, u(t, x_t, u_t))$, соответствующее $u(t, \varphi, \psi)$, не покидают область $\|x_t\| \leq h$ при $t > t_0$.

Одним из основных приемов построения стабилизирующих управлений является привлечение вспомогательных функционалов, опираясь на логику метода динамического программирования. При этом стандартная схема использования метода динамического программирования вынуждает ориентироваться на построение положительно-определенного функционала $V: R_+ \times C_n \rightarrow R_+$, в том смысле, что

$$V(t, \varphi) \geq v(|\varphi(0)|) \quad \forall t \in R_+, \quad \forall \|\varphi\| \leq H. \quad (12)$$

При этом необходимо также использовать и критерий качества ω , являющийся положительно-определенным в том смысле, что

$$\omega(t, \varphi, \psi) \geq \omega_1(|\varphi(0)|), \quad \forall t \in R_+, \quad \forall \|\varphi\| \leq H, \quad \forall \|\psi\| \leq H, \quad (13)$$

где условие (13) выполняется, по крайней мере, вдоль решений уравнения (11), порожденных управлением u .

Условия (12) и (13) являются следствием использования в стандартной схеме (метода динамического программирования) теорем об асимптотической устойчивости, опирающихся на определенно-положительные функционалы Ляпунова, имеющие отрицательно-определенную производную в силу исследуемой системы с запаздыванием.

Выше были предложены условия асимптотической устойчивости и равномерной асимптотической устойчивости уравнений с запаздыванием нейтрального типа, опирающиеся на использования функционалов Ляпунова, не являющихся положительно-определенными и монотонно убывающими вдоль траекторий. Неравенства, аналогичные тем, которые содержатся в условиях (12), (13), должны выполняться для таких функционалов лишь на некоторой части фазового пространства. Достаточно часто эта часть фазового пространства имеет весьма простую и наглядную структуру. Например, во многих случаях эта часть – конус в C , задаваемый некоторым числом $K > 1$ и состоящий из таких φ , что $K|\varphi(0)| \geq \|\varphi\|$. Ниже будут приведены достаточные условия оптимальной стабилизации системы (11), опирающиеся на использование немонотонных, незнакоопределенных функционалов V .

Немонотонные функционалы для стабилизации систем с запаздыванием нейтрального типа. В первую очередь приведем признак равномерной стабилизации, опирающийся на уста-

новленные выше условия равномерной асимптотической устойчивости систем с запаздыванием нейтрального типа и ориентированный в основном на использование в качестве функционалов V и ω соответствующих квадратичных форм.

Т е о р е м а 5. Пусть в уравнении (11) оператор D асимптотически устойчив, функция f отображает $R \times$ (ограниченные множества из $C_n \times D_m$) в ограниченные множества в R^n , решения $x(t, t_0, \varphi_0)$ непрерывно зависят от начальных данных $(t_0, \varphi_0) \in R_+ \times B(H)$ равномерно по $t_0 \in R_+$. Если для некоторых чисел $K > 1$ и $H > 0$ найдутся функционалы $V(t, \varphi)$ и $u^0(t, \varphi, \psi)$ такие, что для некоторых функций класса Хана a, b, ω_1 , где $a(Ks) > b(s)$, при $\|\varphi\| \leq H$, выполняются условия

1) $a(|\varphi(0)|) \leq V(t, \varphi) \leq b(|\varphi(0)|)$, если $t \in R_+$, и $K|\varphi(0)| \geq \|\varphi\|$;
 2) $\omega(t, x_t, u_t^0) \geq \omega_1(|D(t, x_t)|)$, при $\|x_t\| \leq H$, если $K|x(t)| \geq \|x_t\|$, где $x(t)$ – решение, порожденное управлением u^0 ;

3) $\dot{V}(t, x_t, u_t^0) + \omega(t, x_t, u_t^0) = 0 \forall t \in R_+$, при $\|x_t\| \leq H$, где $x(t)$ – решение, порожденное управлением u^0 ;

4) $\dot{V}(t, x_t, u_t) + \omega(t, x_t, u_t) \geq 0 \forall t \in R_+$, при $\|x_t\| \leq H$, где $x(t)$ – решение, порожденное управлением u ,

то $u^0(t, \varphi, \psi)$ – оптимальное стабилизирующее управление.

Следующий признак оптимальной стабилизации не содержит требования асимптотической устойчивости разностного оператора. Однако нельзя исключить того, что такое требование (либо близкие к нему по содержанию) может появиться при проверке условия 1) в тех случаях, когда функционал $V(t, x_t)$ задан либо в виде композиции некоторого функционала и разностного оператора $V(t, x_t) = V_1(t, D(x_t))$, либо в виде суммы $V(t, x_t) = V_1(t, D(x_t)) + V_2(t, x_t)$, где V_1 – обычная функция векторного аргумента, а $V_2(t, x_t)$ – функционал, имеющий инвариантную производную в силу уравнения. Последний вариант построения функционала характерен для линейных и возмущенных линейных уравнений, которые представляют особый интерес в связи с изучением вопросов стабилизации по первому приближению.

Т е о р е м а 6. Пусть найдутся числа $H > 0, K > 1$ и функционалы $V(t, \varphi)$ и $u^0(t, \varphi, \psi)$ такие, что для некоторых класса Хана функций a, b_1, b_2, ω_1 , где $b_2(s) = b^{-1}(a(s) / K - b_1(s)) \forall s > 0$, выполнены условия

1) $a(|\varphi(0)|) \leq V(t, \varphi) \leq b(|\varphi(0)|) + b_1(\|\varphi\|), \forall t \in R_+, \|\varphi\| \leq H$;

2) $\omega(t, x_t, u_t^0) \geq \omega_1(|x(t)|) \forall t \in R_+$, при $\|x_t\| \leq H$, если $|x(t)| \geq b_2(\|x_t\|)$, где $x(t)$ – решение, порожденное управлением u^0 ;

3) $\dot{V}(t, x_t, u_t^0) + \omega(t, x_t, u_t^0) = 0 \forall t \in R_+$, при $\|x_t\| \leq H$, где $x(t)$ – решение, порожденное управлением u^0 ;

4) $\dot{V}(t, x_t, u_t) + \omega(t, x_t, u_t) \geq 0 \forall t \in R_+$, при $\|x_t\| \leq H$, где $x(t)$ – решение, порожденное управлением u .

Тогда $u^0(t, \varphi, \psi)$ является оптимальным стабилизирующим управлением.

Нетрудно заметить, что в данном случае функционал качества ω может принимать даже отрицательные значения вне области $|\varphi(0)| \geq b_2 \|\varphi\|$, где функция класса Хана b_2 порождена функциями a, b, b_1 , оценивающими функционал V снизу и сверху.

Доказательства теорем 6, 5 основаны на применении к стандартным приемам метода динамического программирования идей, использованных при доказательстве теорем об асимптотической устойчивости, приведенных выше, и следующего простого наблюдения. Если для некоторого сегмента x_t решения $x(t)$ уравнения (11) выполнено требование 1) теоремы 6 и верно неравенство $k_2 V(t, x_t) \geq V(t + \alpha, x_{t+\alpha}) \forall \alpha \in [-r, 0]$, то для него выполнено и неравенство $|x(t)| \geq b_2(\|x_t\|)$, где $b_2(s) = b^{-1}(a(s) / K - b_1(s)) \forall s > 0$.

Оценки возмущений неразрушающих стабилизирующих свойств управления для систем с запаздыванием нейтрального типа. Перейдем теперь к изучению воздействия возмущений на стабилизированные с помощью описанного выше механизма системы, т. е. к изучению систем вида

$$\frac{d}{dt} D(t, x_t) = f(t, x_t, u_t) + R(t, x_t, u_t), f(t, 0, 0) \equiv 0, \quad (14)$$

где возмущение R таково, что для суммарной правой части выполнены предположения указанные вначале для функции f .

В данном разделе для некоторых частных случаев систем с запаздыванием нейтрального типа построены оценки для возмущений, не разрушающих стабилизацию системы. Указанные оценки базируются на приведенных выше утверждениях и отражают специфику задачи стабилизации с использованием того или иного класса функционалов Ляпунова.

Так, теорема 5 ориентирована на стабилизацию линейных систем, у которых разностный оператор имеет вид $D(t, x_t) = x(t) + D_0 x(t-r)$, где D_0 – постоянная матрица и, соответственно, использование функционалов Ляпунова, заданных в виде положительно определенной квадратичной формы $V(t, x_t) = x^T A x$ на пространстве R^n , т. е. квадратичной функции Ляпунова–Разумихина. При этом естественно считать весовую функцию ω , задающую функционал качества управления, удовлетворяющей оценкам $l_1 |x(t)| \leq |\omega(t, x_t, u_t)| \leq l_2 |x(t)|$, соответствующим положительно определенной квадратичной форме на пространстве R^n .

Т е о р е м а 7. Пусть в уравнении (14) оператор D асимптотически устойчив, функция f отображает $R \times$ (ограниченные множества из $C_n \times D_m$) в ограниченные множества в R^n и линейна по $x_t, u_t, V(t, x_t) = x^T A x$. Если выполнены все условия теоремы 5 и для функции R верна оценка

$$|R(t, \varphi, u_t)| \leq \frac{l_1}{l_m K} \|\varphi\|,$$

если $t \in R_+$ и $K \|\varphi(0)\| \geq \|\varphi\|$, где l_m – максимальное собственное число симметричной положительно определенной матрицы A , то $u^0(t, \varphi, \psi)$ является стабилизирующим управлением и для системы (14).

Отметим, что оценка возмущения не накладывает на функцию $|R(t, \varphi, u_t)|$ существенных ограничений вне области фазового пространства, описываемой условием $K \|\varphi(0)\| \geq \|\varphi\|$.

Т е о р е м а 8. Пусть в уравнении (14) функция f отображает $R \times$ (ограниченные множества из $C_n \times D_m$) в ограниченные множества в R^n . Если выполнены все условия теоремы 6, выполнено неравенство

$$\left| \frac{\partial V_1(t, x)}{\partial x} \right| \leq L,$$

и для функции R верна оценка

$$|R(t, \varphi, u_t)| \leq \frac{1}{2L} \omega_1(\varphi(0)),$$

при $t \in R_+$ и $\|\varphi(0)\| \geq b_2(\|\varphi\|)$, то $u^0(t, \varphi, \psi)$ является стабилизирующим управлением и для системы (14).

Здесь оценка возмущения не накладывает на рост функции $|R(t, \varphi, u_t)|$ существенных ограничений вне области фазового пространства, описываемой условием $\|\varphi(0)\| \geq b_2(\|\varphi\|)$.

Кроме того, отметим, что в рамках теоремы 8 не формулируются явных требований к разностному оператору. Тем не менее, по сути дела, характеристики этого оператора оказывают влияние на величину функции b_2 , а значит и на область, в которой требуется малость возмущений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф13К-004).

Литература

1. Хейл Дж. Теория функционально-дифференциальных уравнений. М., 1984.
2. Андреев А. С. Устойчивость неавтономных функционально-дифференциальных уравнений. Ульяновск, 2005. – 328 с.
3. Гайшун И. В., Княжище Л. Б. // Дифференц. уравнения. 1994. Т. 30, № 8. С. 1291–1298.
4. Княжище Л. Б. // Дифференц. уравнения. 1998. Т. 34, № 2. С. 189–196.
5. Княжище Л. Б. // Дифференц. уравнения. 1998. Т. 34, № 8. С. 1056–1065.
6. Красовский Н. Н. Некоторые задачи теории устойчивости движения. М., 1959.

L. B. KNYAZHISHCHE

klb@im.bas-net.by

NONMONOTONIC FUNCTIONALS IN STABILITY AND STABILIZATION CONDITIONS FOR NEUTRAL TYPE SYSTEMS

Summary

New stabilization tests are presented with new perturbation estimates that guarantee stabilization properties of control which stabilize unperturbed neutral type systems.

УДК 517.9

М. Х. МАЗЕЛЬ, О. И. ПИНДРИК

КАНОНИЧЕСКИЙ ВИД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВТОРОГО ПОРЯДКА С КОМПЛЕКСНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено членом-корреспондентом Я. В. Радыно)

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 05.11.2014

При построении общей теории уравнений в частных производных было обнаружено, что даже в случае постоянных коэффициентов существует настолько обширное множество качественно различных типов уравнений, что вопрос об их классификации даже не ставился. Обычно в этой теории рассматриваются вопросы об описании уравнений с заданными свойствами решений, что приводит к выделению эллиптических, гипоеллиптических и некоторых других типов уравнений [1; 2]. Вместе с тем для уравнений второго порядка с вещественными коэффициентами в учебниках [3–5] описано приведение таких уравнений к каноническому виду. При этом обычно по каноническому виду выделяются три типа уравнений: эллиптические, гиперболические и параболические. Случай двух переменных здесь особый – в этом случае классификация уравнений второго порядка с вещественными коэффициентами исчерпывается тремя типами – главная часть любого такого уравнения с помощью линейных преобразований переменных приводится к одному из трех канонических видов:

I) $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, если оператор параболический;

II) $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$, если оператор эллиптический;

III) $\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ или $\frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$, если оператор гиперболический.

Кроме того, для каждого из канонических видов в случае двух переменных приведены постановки корректных краевых задач.

При рассмотрении уравнений с комплексными коэффициентами (даже в случае двух независимых переменных) появляются качественно новые типы уравнений, постановка краевых задач для которых требует дополнительного исследования.

Например, для эллиптических уравнений одной из наиболее естественных краевых задач является задача Дирихле. В случае вещественных коэффициентов и в случае трех и более независимых переменных каждое эллиптическое уравнение – правильно эллиптическое и задача Дирихле для него является фредгольмовой. А в случае двух переменных существуют так называемые неправильно эллиптические уравнения второго порядка с постоянными комплексными коэффициентами, для которых свойства задачи Дирихле принципиально другие. Такие задачи рассматривались в [6].

Другим примером может служить задача Коши для уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

При положительном a это уравнение теплопроводности, при отрицательном a – это обратное уравнение теплопроводности. А в комплексном случае, при $a = i$, это уравнение есть уравнение Шрёдингера. Заметим, что уравнение Шрёдингера является одним из основных объектов в кван-

товой механике и это уравнение не эквивалентно какому-либо уравнению с вещественными коэффициентами. Задача Коши для таких уравнений рассматривалась в [7], где было отмечено качественное отличие свойств задачи Коши для указанных трех случаев.

Эти примеры показывают, что при комплексных коэффициентах даже в случае двух независимых переменных классификация уравнений не может сводиться к трем классическим типам уравнений. Поэтому возникает задача классификации таких уравнений и задача о приведении их к каноническому виду. Отметим отличие этих задач. Классификация уравнений заключается в разбиении их на классы по какому-либо свойству; уравнения можно классифицировать по разным свойствам, т. е. возможны различные классификации. Задача о приведении к каноническому виду есть задача классификации, при которой в один класс попадают уравнения, переходящие друг в друга с помощью заданных преобразований. Например, для рассматриваемых уравнений возможна естественная классификация по расположению корней характеристического уравнения в комплексной плоскости. В случае вещественных коэффициентов эти две классификации совпадают. Но при комплексных коэффициентах оказывается, что уравнения из одного класса (с одинаковым расположением корней) не приводятся одно к другому. Таким образом, решение задачи о приведении к каноническому виду дает более детальную классификацию уравнений. Нам не удалось обнаружить в литературе решения этой задачи.

Цель работы – приведение к наиболее простому виду оператора

$$A = a_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + b_1 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + c_1 \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad (1)$$

где a_1, b_1 и c_1 – комплексные коэффициенты.

Для такого приведения будем использовать не только линейные преобразования координат (с вещественными коэффициентами)

$$x = \alpha_1 x_1 + \beta_1 y_1,$$

$$y = \alpha_2 x_1 + \beta_2 y_1,$$

но и умножение оператора на комплексное число.

Поясним имеющиеся здесь сложности. Оператор A может быть разложен на вещественную и мнимую части: записан в виде $A = A_1 + iA_2$, где A_i – дифференциальные операторы второго порядка с двумя независимыми переменными и вещественными коэффициентами. Каждый из операторов A_1, A_2 можно привести своим линейным преобразованием переменных к одному из видов I)–III). Основная сложность задачи связана с тем, что одним линейным преобразованием невозможно одновременно привести вещественную и мнимую части к каноническому виду.

Кроме того, отметим, что классификация уравнений по каноническому виду вещественной и мнимой части не является содержательной. Например, если оператор $A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + i \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$, у которого действительная часть A_1 – эллиптический оператор, а мнимая часть A_2 – гиперболический, умножить на число $\frac{(1+i)}{2}$, получим оператор $\frac{\partial^2}{\partial y^2} + i \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, у которого вещественная и мнимая части являются параболическими.

Поясним также отличие вещественного и комплексного случаев с геометрической точки зрения.

В вещественном случае множество операторов устроено как трехмерное вещественное пространство. На нем действует четырехпараметрическая группа линейных преобразований и существует только три класса операторов, переходящих друг в друга при рассматриваемых преобразованиях.

В комплексном случае множество операторов устроено как шестимерное вещественное пространство. На нем действует пятипараметрическая группа линейных преобразований. Из этого следует, что класс операторов, в которые переходит заданный оператор при рассматриваемых преобразованиях, является подмногообразием, размерность которого не больше пяти. Поэтому множество таких классов имеет мощность континуума; обычно это проявляется в том, что множества классов нумеруются с помощью нескольких вещественных параметров. В частности, в формулировке приведенной ниже теоремы виды 3, 4 и 6 состоят не из одного оператора, а представляют собой семейства, занумерованные одним вещественным параметром.

Т е о р е м а. Любой оператор (1) с комплексными коэффициентами можно с помощью линейных преобразований независимых переменных и умножения на комплексное число привести к одному из следующих шести видов:

1. $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$;
2. $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + i \frac{\partial^2}{\partial y^2}$;
3. $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + ia^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, где $a \in R$;
4. $\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + ia^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, где $a \in R$;
5. $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + i \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$;
6. $\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + (1 + ia^2) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$, $a \in R$,

при этом он может быть приведен только к одному из них.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Рассматриваемый оператор A линейной заменой переменных и умножением на число $(-i)$ можно привести к одному из следующих видов:

- I) $A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + iB$, если A_1 или A_2 – параболические;
- II) $A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + iB$, если один из операторов A_i эллиптический, а другой не параболический;
- III) $\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + iB$, если операторы A_i гиперболические

(здесь $B = a \frac{\partial^2}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2}{\partial y^2}$; $a, b, c \in R$), т. е. оператор A приводится к форме с канонической вещественной частью и мнимой частью общего вида.

Опишем далее преобразования, которые приводят к наиболее простому виду как действительную, так и мнимую части операторов.

Рассмотрим сначала оператор I) при $c \neq 0$. С помощью замены

$$x = x_1,$$

$$y = -\frac{b}{2c}x_1 + \beta_2 y_1,$$

оператор A приводится к виду

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + i \left(\frac{4ac - b^2}{4c} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + c\beta_2^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

(здесь и далее в операторе обозначаем новые переменные через x и y).

При этом возможны три случая:

а) $4ac - b^2 = 0$ (т. е. оператор B – параболический).

Тогда при $c > 0$ возьмем $\beta_2 = \frac{1}{\sqrt{c}}$ и оператор A будет иметь вид

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + i \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \quad (2)$$

Если $c < 0$, то $\beta_2 = \frac{1}{\sqrt{-c}}$, получим

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - i \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

Умножая A на i и заменяя x на y , получим (2).

б) $4ac - b^2 > 0$ (т. е. оператор B – эллиптический).

В этом случае A имеет вид

$$A = c\alpha_1^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + i \left(\alpha_1^2 (4ac - b^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + c^2 \beta_2^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right),$$

который приводится к следующему оператору:

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + ia \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Если $a < 0$, то разделим полученный оператор на число $(1 + ia)$.

Итак, в случае $4ac - b^2 > 0$ рассматриваемый оператор A приводится к виду

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + ia^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (3)$$

в) $4ac - b^2 < 0$ (т. е. B – гиперболический).

Аналогично б) оператор A приводится к виду

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + ia^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (4)$$

2) Рассмотрим теперь случай $c = 0$.

Тогда оператор A с помощью замены переменных приводится к виду

$$A = \alpha_1^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + i\alpha_1 \left((a\alpha_1 + \beta b\beta_1) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + b\beta_2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right).$$

Возможны следующие ситуации:

а) если $b \neq 0$, то возьмем $\beta_1 = \frac{-a}{b} \alpha_1$.

Тогда оператор A приводится к виду

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + i \frac{\partial^2}{\partial x \partial y};$$

б) если $b = 0$, то умножением на комплексное число $\frac{1}{(\alpha_1^2 + i(a\alpha_1^2))}$

оператор приводится к виду

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Рассмотрим теперь оператор II), т. е. оператор $A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + iB$.
Положим

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sqrt{1+t^2}} x_1 - \frac{t}{\sqrt{1+t^2}} y_1, \\ y &= \frac{t}{\sqrt{1+t^2}} x_1 + \frac{1}{\sqrt{1+t^2}} y_1, \end{aligned}$$

где t – корень уравнения $bt^2 - 2(a-c)t - b = 0$, дискриминант которого $((a-c)^2 + b^2)$ неотрицателен.

После замены оператор A примет вид

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + i \left(\frac{a-bt+ct^2}{1+t^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{at^2+bt+c}{1+t^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right),$$

т. е. $A = (1+ia') \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (1+ic') \frac{\partial^2}{\partial y^2}$, где $a', c' \in R$.

Тогда

а) если $1 + a'c' > 0$, то оператор A умножением на $\lambda \in C$ приводится к виду (3);

б) если $1 + a'c' < 0$, то оператор A приводится к виду (4);

в) если $1 + a'c' = 0$, то получаем (2).

Наконец, рассмотрим оператор III): $A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + iB$, где B – гиперболический оператор.

1) Если $(a+c)^2 - b^2 \geq 0$, то существует $t \in R$, являющееся корнем квадратного уравнения $bt^2 + 2(a+c)t + b = 0$. Сделав замену $\beta_1 = t\alpha_1$, $\alpha_2 = t\beta_2$, получим оператор

$$A = (1-t^2) \left(\alpha_1^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \beta_2^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + i \left(\alpha_1^2 (a+bt+ct^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \beta_2^2 (at^2+bt+c) \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right),$$

который приводится либо к виду (3), либо к виду (4).

2) Если $(a+c)^2 - b^2 < 0$, то сделав замену

$$x_1 = x + y,$$

$$y_1 = x - y,$$

получим оператор

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + i \left(a' \frac{\partial^2}{\partial x^2} + b' \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + c' \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right),$$

при этом условие $(a+c)^2 - b^2 < 0$ эквивалентно условию $a'c' < 0$. Другими словами, оператор A имеет вид

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + i \left(a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - c^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right).$$

Полученный оператор можно привести к виду

$$A = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + (a^2 + ib^2) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y},$$

рассмотрение которого можно свести к случаю $a = 1$. Теорема доказана.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору А. Б. Антоневичу и академику В. И. Корзюку за обсуждение и ценные советы.

Литература

1. Паламонов В. П. Линейные дифференциальные уравнения с постоянными коэффициентами. М.: Физматгиз, 1967. – 488 с.
2. Егоров Ю. В. Линейные дифференциальные операторы главного типа. М.: Наука, Главная редакция физ.-мат. лит., 1984. – 360 с.
3. Владимиров В. С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1976. – 528 с.
4. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. М.: Изд-во МГУ; Наука, 2004. 7-е изд. – 798 с.
5. Мизохата С. Теория уравнений с частными производными. М.: Мир, 1977. – 504 с.
6. Бурский В. П., Кирпиченко Е. В. // Укр. мат. журн. 2011. Т. 62, № 2. С. 156–164.
7. Гельфанд И. М., Шилов Г. Е. Некоторые вопросы теории дифференциальных уравнений. М.: Главное издательство физ.-мат. лит., 1958. – 275 с.

M. H. MAZEL, O. I. PINDRIK

olgapindrik@gmail.com

CANONICAL FORM OF SECOND-ORDER PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS WITH COMPLEX COEFFICIENTS

Summary

This article presents a canonical form of second-order partial differential operators with complex coefficients in the case of two variables.

УДК 517.9

А. И. ЖУК¹, О. Л. ЯБЛОНСКИЙ²

ОЦЕНКИ СКОРОСТИ СХОДИМОСТИ К АССОЦИИРОВАННЫМ РЕШЕНИЯМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С ОБОБЩЕННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ В АЛГЕБРЕ МНЕМОФУНКЦИЙ

(Представлено членом-корреспондентом Я. В. Радыно)

¹Брестский государственный технический университет²Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 03.09.2014

В настоящее время имеется несколько различных подходов к трактовке нелинейных уравнений с обобщенными функциями. Различные трактовки одного и того же нелинейного уравнения приводят к различным решениям (см., напр., [1–5]). Предпочесть ту или иную интерпретацию можно только с помощью каких-либо соображений, используемых при моделировании практической задачи. Следует отметить, что решения, полученные в указанных работах, охватываются единым подходом с позиций алгебр новых обобщенных функций или мнемофункций. Такие алгебры были предложены Ж. Ф. Коломбо [6] и Ю. В. Егоровым [7]. Общая конструкция подобных алгебр была предложена А. Б. Антоневицем и Я. В. Радыно [8]. При таком подходе полученное решение является новой обобщенной функцией. Поэтому возникает задача нахождения условий, при которых новая обобщенная функция определяет (ассоциирует) обычную функцию или распределение (обобщенную функцию) [9–14].

В работе изучается задача Коши

$$\begin{cases} x'(t) = f(x(t))L'(t), \\ x(0) = x^0, \quad t \in T = [0, a], \end{cases} \quad (1)$$

где $x^0 \in \mathbb{R}^p$; $x: T \rightarrow \mathbb{R}^p$ – p -мерная функция; $f: \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}^{p \otimes q}$ – матричнозначная функция и $L: T \rightarrow \mathbb{R}^q$ – q -мерная функция, каждая компонента является функцией ограниченной вариации на отрезке T ; $L'(t)$ – производная в смысле пространства обобщенных функций.

В данном сообщении уравнение (1) рассматривается как уравнение в дифференциалах в алгебре мнемофункций, построенной в [12]. Подобный подход использовался при различных предположениях, например, в [9–11; 13; 14], где были найдены условия, при которых полученная в качестве решения мнемофункция ассоциирована с обычной. Последнюю естественно назвать ассоциированным решением задачи (1).

По построению новая обобщенная функция является классом эквивалентных последовательностей гладких функций. Таким образом, при определенных условиях каждая из последовательностей сходится в некотором топологическом пространстве к обычной функции. Практически во всех работах в данном направлении устанавливался только порядок скорости сходимости этих последовательностей. В этом сообщении мы найдем явные выражения для констант, определяющих скорость сходимости.

В задаче (1) будем считать, что L непрерывна справа и $L(t) = 0$ при $t \leq 0$ и $L(t) = L(a)$ при $t > a$. Вариацию n -мерной функции определим как сумму вариаций каждой компоненты, т. е. для $L = (L^1, \dots, L^q)^T$ положим $\text{var}_{u \in (s; t]} L(u) = \sum_{j=1}^q \text{var}_{u \in (s; t]} L^j(u)$ и $\text{var}_{u \in (s; t]} L(u) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \text{var}_{u \in (s; t-\varepsilon]} L(u)$.

Функция f удовлетворяет условию Липшица, т. е. для всех $x_1, x_2 \in \mathbb{R}^p$

$$|f(x_1) - f(x_2)| \leq M|x_1 - x_2|. \quad (2)$$

Кроме того, пусть для всех $x \in \mathbb{R}^p$

$$|f(x)| \leq M(1 + |x|), \quad (3)$$

здесь $|x| = |x^1| + \dots + |x^p|$ для $x = (x^1, \dots, x^p)$ и $|f| = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q |f^{ij}|$ для $f = (f^{ij})_{i=1, \dots, p; j=1, \dots, q}$.

Задаче (1) соответствует уравнение в дифференциалах (см., напр., [10; 12]), которое на уровне представителей имеет вид следующей конечно-разностной задачи

$$\begin{cases} x_n(t + h_n) - x_n(t) = f_n(x_n(t))(L_n(t + h_n) - L_n(t)), \\ x_n|_{[0, h_n)} = x_n^0, t \in T, \end{cases} \quad (4)$$

где $h_n > 0$, $x_n^0 \in C^\infty[0, h_n)$

$$L_n(t) = (L * \rho_n)(t) = \int_0^{1/n} L(t+s)\rho_n(s)ds, \quad (5)$$

а ρ_n – последовательность стандартных «шапочек», т. е. $\rho_n(t) = n\rho(nt)$, $\rho \in C^\infty(\mathbb{R})$, $\rho \geq 0$, $\text{supp } \rho = [0, 1]$, $\int_0^1 \rho(s)ds = 1$. А также

$$f_n(x) = (f * \tilde{\rho}_n)(x) = \int_{[0, 1/n]^p} f(x+v)\tilde{\rho}_n(v)dv, \quad (6)$$

где $\tilde{\rho}_n(t) = n\tilde{\rho}(nt)$, $\tilde{\rho} \in C^\infty(\mathbb{R}^p)$, $\tilde{\rho} \geq 0$, $\text{supp } \tilde{\rho} = [0, 1]^p$, $\int_{[0, 1]^p} \tilde{\rho}(u)du = 1$.

Цель данного сообщения – найти конкретные оценки скорости сходимости последовательности решения задач (4).

Для любой точки $t \in T$ справедливо представление $t = \tau_t + m_t h_n$, где $\tau_t \in [0, h_n)$, $m_t \in \mathbb{N}$. Положим $t_k = t_k(t) = \tau_t + k h_n$, $k = 0, 1, 2, \dots$

Тогда решение задачи (4) будет иметь вид

$$x_n(t) = x_n^0(\tau_t) + \sum_{k=0}^{m_t-1} f_n(x_n(t_k))(L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)).$$

Чтобы описать предел последовательности x_n , рассмотрим интегральное уравнение

$$x(t) = x^0 + \int_0^{t+} f(x(s-))dL(s), \quad (7)$$

здесь интеграл Лебега–Стилтьеса вычисляется на множестве $(0; t]$.

Л е м м а. Пусть функция f удовлетворяет условиям (2) и (3). Тогда для решения x задачи (7) выполняются следующие неравенства для всех $t, s \in T$, $t > s$:

$$|x(t)| \leq K(1 + |x^0|) - 1, \quad \text{var}_{u \in (s, t]} x(u) \leq MK(1 + |x^0|) \text{var}_{u \in (s, t]} L(u),$$

где $K = \exp\left(M \text{var}_{u \in T} L(u)\right)$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Из свойств интеграла Лебега и неравенства (3) имеем

$$1 + |x(t)| \leq 1 + |x^0| + \int_0^{t+} |f(x(s-))| d \text{var}_{u \in (0, s]} L(u) \leq 1 + |x^0| + M \int_0^{t+} (1 + |x(s-)|) d \text{var}_{u \in (0, s]} L(u).$$

Применяя в последнем выражении неравенство Гронуолла (см., напр., [15]), получаем

$$|x(t)| \leq \left(1 + |x^0|\right) \exp\left(M \text{var}_{u \in (0, t]} L(u)\right) - 1.$$

Второе неравенство леммы вытекает из первого и формулы (3). Лемма доказана.

Отметим, что предельным переходом в неравенствах леммы 1 получаем

$$|x(s) - x(t-)| \leq \text{var}_{u \in (s, t)} x(u) \leq MK(1 + |x^0|) \text{var}_{u \in (s, t)} L(u).$$

Следующая теорема дает оценки скорости сходимости последовательности x_n .

Т е о р е м а. Пусть функция f удовлетворяет условиям (2) и (3), L – непрерывная справа функция ограниченной вариации, x_n и x – решения задач (4) и (7) соответственно. Тогда

$$\int_T |x_n(t) - x(t)| dt \leq K \int_T |x_n^0(\tau_t) - x_0| dt + \frac{K|T|}{n} \operatorname{var}_{u \in T} L(u) + 2MK^2 |T| \left(1 + |x^0|\right) \operatorname{var}_{s \in (0, 1/n + 2h_n]} L(s) + MK^2 \left(1 + |x^0|\right) \left(\int_T \sum_{k=0}^{m_t} \operatorname{var}_{s \in (t - kh_n, t - kh_n + 1/n]} L(s) dt + M|T| \int_T \operatorname{var}_{u \in (s - 1/n - h_n, s)} L(u) d \operatorname{var}_{u \in (0, s]} L(u) \right),$$

где $|T| = a$ – длина отрезка $T = [0; a]$, $K = \exp\left(M \operatorname{var}_{u \in T} L(u)\right)$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Если t_m , $m = 1, 2, \dots$, определены после формулы (6), то при $t_m \geq t_0 + 1/n + h_n$ справедливы следующие преобразования:

$$\begin{aligned} |x_n(t_m) - x(t_m)| &\leq |x_n^0(t_0) - x_0| + \left| \int_0^{t_0 + 1/n + h_n} f(x(s-)) dL(s) \right| + \\ &\quad \left| \sum_{k=0}^{m-1} (f_n(x_n(t_k)) - f(x(t_k))) [L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)] \right| + \\ &\quad \left| \sum_{k=0}^{m-1} f(x(t_k)) [L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)] - \int_{t_0 + 1/n + h_n}^{t_m} f(x(s-)) dL(s) \right| = I_0 + I_1 + I_2 + I_3. \end{aligned}$$

Для слагаемого I_1 из неравенства (3) и леммы получаем

$$I_1 \leq M \int_0^{t_0 + 1/n + h_n} (1 + |x(s-)|) d \operatorname{var}_{u \in (0; s]} L(u) \leq MK \left(1 + |x^0|\right) \operatorname{var}_{u \in (0; 1/n + 2h_n]} L(u).$$

Используя вид f_n из равенства (6) и неравенства (2) имеем

$$I_2 \leq M \sum_{k=0}^{m-1} |x_n(t_k) - x(t_k)| |L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)| + \frac{M}{n} \operatorname{var}_{u \in (0; t_m + 1/n]} L(u).$$

Для оценки I_3 заметим, что интегрируя по частям в равенстве (5) получаем $L_n(t) = \int_T F_n(s-t) dL(s)$, где $F_n(s) = \int_s^{1/n} \rho_n(u) du$. Из определения ρ_n следует, что функция F_n не возрастает и $0 \leq F_n \leq 1$. Причем $F_n(s) = 0$ для $s \geq 1/n$ и $F_n(s) = 1$ для $s \leq 0$.

$$\begin{aligned} I_3 &= \left| \sum_{k=0}^{m-1} f(x(t_k)) \int_T [F_n(s-t_{k+1}) - F_n(s-t_k)] dL(s) - \int_{t_0 + 1/n + h_n}^{t_m} f(x(s-)) dL(s) \right| = \\ &\quad \left| \int_{t_0}^{t_m + 1/n} \sum_{k=0}^{m-1} f(x(t_k)) [F_n(s-t_{k+1}) - F_n(s-t_k)] dL(s) - \int_{t_0 + 1/n + h_n}^{t_m} f(x(s-)) dL(s) \right| \leq \\ &\quad \left| \int_{t_0 + 1/n + h_n}^{t_m} \left(\sum_{s-1/n-h_n < t_k < s \leq t_m} f(x(t_k)) [F_n(s-t_{k+1}) - F_n(s-t_k)] - f(x(s-)) \right) dL(s) \right| + \\ &\quad \left| \int_{t_0}^{t_0 + 1/n + h_n} \sum_{k=0}^{m-1} f(x(t_k)) [F_n(s-t_{k+1}) - F_n(s-t_k)] dL(s) \right| + \\ &\quad \left| \int_{t_m}^{t_m + 1/n} \sum_{k=0}^{m-1} f(x(t_k)) [F_n(s-t_{k+1}) - F_n(s-t_k)] dL(s) \right| = I_3^1 + I_3^2 + I_3^3. \end{aligned}$$

Как и для I_1 из неравенства (3) и леммы получаем

$$I_3^2 + I_3^3 \leq MK \left(1 + |x^0|\right) \left(\operatorname{var}_{s \in (0, 1/n + 2h_n]} L(s) + \operatorname{var}_{s \in (t_m, t_m + 1/n]} L(s) \right).$$

Для I_3^1 заметим, что $\sum_{s-1/n-h_n < t_k < s \leq t_m} [F_n(s-t_{k+1}) - F_n(s-t_k)] = 1$ при $t_0 + 1/n + h_n < s \leq t_m$.

Тогда из неравенств леммы и формулы (2) вытекает

$$I_3^1 = \left| \int_{t_0+1/n+h_n}^{t_m} \sum_{s-1/n-h_n < t_k < s} (f(x(t_k)) - f(x(s-))) [F_n(s-t_{k+1}) - F_n(s-t_k)] dL(s) \right| \leq$$

$$M^2 K \left(1 + |x^0| \right) \int_{t_0+1/n+h_n}^{t_m} \sum_{s-1/n-h_n < t_k < s} \varlimsup_{u \in (t_k, s)} L(u) [F_n(s-t_{k+1}) - F_n(s-t_k)] d \varlimsup_{u \in (0, s]} L(u) \leq$$

$$M^2 K \left(1 + |x^0| \right) \int_{t_0+1/n+h_n}^{t_m} \varlimsup_{u \in (s-1/n-h_n, s)} L(u) d \varlimsup_{u \in (0, s]} L(u).$$

Таким образом, объединяя все полученные неравенства, имеем при $t_m \geq t_0 + 1/n + h_n$

$$|x_n(t_m) - x(t_m)| \leq |x_n^0(t_0) - x_0| + M \sum_{k=0}^{m-1} |x_n(t_k) - x(t_k)| |L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)| + \frac{M}{n} \varlimsup_{u \in (0; t_m+1/n]} L(u) +$$

$$MK \left(1 + |x^0| \right) \left(2 \varlimsup_{s \in (0, 1/n+2h_n]} L(s) + \varlimsup_{s \in (t_m, t_m+1/n]} L(s) + M \int_{t_0+1/n+h_n}^{t_m} \varlimsup_{u \in (s-1/n-h_n, s)} L(u) d \varlimsup_{u \in (0, s]} L(u) \right). \quad (8)$$

Если $t_m < t_0 + 1/n + h_n$, то действуя также, как и выше получаем

$$|x_n(t_m) - x(t_m)| \leq |x_n^0(t_0) - x_0| + \left| \int_0^{t_m} f(x(s-)) dL(s) \right| + \left| \sum_{k=0}^{m-1} f(x(t_k)) [L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)] \right| +$$

$$\left| \sum_{k=0}^{m-1} (f_n(x_n(t_k)) - f(x(t_k))) [L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)] \right| \leq |x_n^0(t_0) - x_0| + 2MK \left(1 + |x^0| \right) \varlimsup_{u \in (0; 1/n+2h_n]} L(u) +$$

$$MK \left(1 + |x^0| \right) \varlimsup_{s \in (t_m, t_m+1/n]} L(s) + M \sum_{k=0}^{m-1} |x_n(t_k) - x(t_k)| |L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)| + \frac{M}{n} \varlimsup_{u \in (0; t_m+1/n]} L(u).$$

С учетом неравенства (8) получим для всех $m = 1, 2, \dots$

$$|x_n(t_m) - x(t_m)| \leq |x_n^0(t_0) - x_0| + M \sum_{k=0}^{m-1} |x_n(t_k) - x(t_k)| |L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)| + \frac{M}{n} \varlimsup_{u \in (0; t_m+1/n]} L(u) +$$

$$MK \left(1 + |x^0| \right) \left(2 \varlimsup_{s \in (0, 1/n+2h_n]} L(s) + \varlimsup_{s \in (t_m, t_m+1/n]} L(s) + M \int_{t_m \wedge (t_0+1/n+h_n)}^{t_m} \varlimsup_{u \in (s-1/n-h_n, s)} L(u) d \varlimsup_{u \in (0, s]} L(u) \right).$$

Поэтому для всех $m = 1, 2, \dots$

$$|x_n(t_m) - x(t_m)| \leq |x_n^0(t_0) - x_0| + M \sum_{k=0}^{m-1} |x_n(t_k) - x(t_k)| |L_n(t_{k+1}) - L_n(t_k)| + \frac{M}{n} \varlimsup_{u \in T} L(u) +$$

$$MK \left(1 + |x^0| \right) \left(2 \varlimsup_{s \in (0, 1/n+2h_n]} L(s) + \max_{1 \leq k \leq m} \varlimsup_{s \in (t_k, t_k+1/n]} L(s) + M \int_T \varlimsup_{u \in (s-1/n-h_n, s)} L(u) d \varlimsup_{u \in (0, s]} L(u) \right). \quad (9)$$

Применяя дискретную лемму Гронуолла (см., напр., [10] или [15]) к неравенству (9), получим для всех $m = 1, 2, \dots$

$$|x_n(t_m) - x(t_m)| \leq K |x_n^0(t_0) - x_0| + \frac{MK}{n} \varlimsup_{u \in T} L(u) + 2MK^2 \left(1 + |x^0| \right) \varlimsup_{s \in (0, 1/n+2h_n]} L(s) +$$

$$MK^2 \left(1 + |x^0| \right) \left(\max_{1 \leq k \leq m} \varlimsup_{s \in (t_k, t_k+1/n]} L(s) + M \int_T \varlimsup_{u \in (s-1/n-h_n, s)} L(u) d \varlimsup_{u \in (0, s]} L(u) \right).$$

Поэтому для всех $t \in T$

$$|x_n(t) - x(t)| \leq K |x_n^0(t_0) - x_0| + \frac{MK}{n} \varlimsup_{u \in T} L(u) + 2MK^2 \left(1 + |x^0| \right) \varlimsup_{s \in (0, 1/n+2h_n]} L(s) +$$

$$MK^2 \left(1 + |x^0| \right) \left(\sum_{k=0}^{m_t} \varlimsup_{s \in (t-kh_n, t-kh_n+1/n]} L(s) + M \int_T \varlimsup_{u \in (s-1/n-h_n, s)} L(u) d \varlimsup_{u \in (0, s]} L(u) \right). \quad (10)$$

Проинтегрируем обе части неравенства (10) по $t \in T = [0; a]$

$$\int_T |x_n(t) - x(t)| dt \leq K \int_T |x_n^0(\tau_t) - x_0| dt + \frac{MK |T|}{n} \operatorname{var}_{u \in T} L(u) + 2MK^2 |T| \left(1 + |x^0|\right) \operatorname{var}_{s \in (0, 1/n + 2h_n]} L(s) + MK^2 \left(1 + |x^0|\right) \left(\int_T \sum_{k=0}^{m_t} \operatorname{var}_{s \in (t - kh_n, t - kh_n + 1/n]} L(s) dt + M |T| \int_T \operatorname{var}_{u \in (s - 1/n - h_n, s)} L(u) d \operatorname{var}_{u \in (0, s]} L(u) \right), \quad (11)$$

где $|T| = a$ – длина отрезка T . Теорема доказана.

С л е д с т в и е. Пусть $n \rightarrow \infty$, $h_n \rightarrow 0$ так, что $nh_n \rightarrow \infty$. Если выполнены условия теоремы и $\int_T |x_n^0(\tau_t) - x_0| dt \rightarrow 0$, то $\int_T |x_n(t) - x(t)| dt \rightarrow 0$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Покажем, что правая часть неравенства (11) при сделанных предположениях стремится к нулю. По сути дела следует обосновать сходимость последних двух слагаемых. Для этого заметим, что $\operatorname{var}_{u \in (s - 1/n - h_n, s)} L(u) = \operatorname{var}_{u \in (0, s)} L(u) - \operatorname{var}_{u \in (0, s - 1/n - h_n]} L(u) \rightarrow 0$ для всех $s \in T$, поэтому по теореме Лебега о мажорируемой сходимости в силу ограниченности вариации функции L следует, что $\int_T \operatorname{var}_{u \in (s - 1/n - h_n, s)} L(u) d \operatorname{var}_{u \in (0, s]} L(u) \rightarrow 0$.

Рассмотрим слагаемое $\int_T \sum_{k=0}^{m_t} \operatorname{var}_{s \in (t - kh_n, t - kh_n + 1/n]} L(s) dt$. Для этого заметим, что для $1/n \leq h_n$ справедливы следующие неравенства

$$\int_T \sum_{k=0}^{m_t} \operatorname{var}_{s \in (t - kh_n, t - kh_n + 1/n]} L(s) dt = \int_T \int_T \sum_{k=0}^{m_t} 1_{(t - kh_n, t - kh_n + 1/n]}(s) d \operatorname{var}_{u \in (0, s]} L(u) dt = \int_T \int_T \sum_{k=0}^{m_t} 1_{(s + kh_n - 1/n, s + kh_n]}(t) dt d \operatorname{var}_{u \in (0, s]} L(u) \leq \frac{|T|}{nh_n} \operatorname{var}_{u \in T} L(u).$$

Тогда из теоремы вытекает справедливость следствия.

З а м е ч а н и е. Пусть μ_1, μ_2, \dots – моменты скачков функции L . Зададим произвольное $\varepsilon > 0$ и выберем n_0 так, чтобы $\sum_{i=n_0+1}^{\infty} |\Delta L(\mu_i)| < \varepsilon$. При больших n верно неравенство $|\mu_i - \mu_j| > 2h_n + 2/n$ для всех $1 \leq i, j \leq n_0$, $i \neq j$. При этом $\operatorname{var}_{s \in (t_m, t_m + 1/n]} L(s) \leq \varepsilon + \max_{t \in T} \operatorname{var}_{s \in (t, t + 1/n]} L^c(s)$, если $t_m \notin \bigcup_{i=1}^{n_0} (\mu_i - 1/n; \mu_i]$. Применяя лемму Гронуолла к неравенству (8) получаем оценку

$$|x_n(t) - x(t)| \leq K |x_n^0(t_0) - x_0| + \frac{K}{n} \operatorname{var}_{u \in (0, t + 1/n]} L(u) + 2MK^2 \left(1 + |x^0|\right) \operatorname{var}_{s \in (0, 1/n + 2h_n]} L(s) + MK^2 \left(1 + |x^0|\right) \left(\varepsilon + \max_{t \in T} \operatorname{var}_{s \in (t, t + 1/n]} L^c(s) + M \int_{t_0 + 1/n + h_n}^t \operatorname{var}_{u \in (s - 1/n - h_n, s)} L(u) d \operatorname{var}_{u \in (0, s]} L(u) \right), \quad (12)$$

справедливую для $t \in T_n^\varepsilon = T \setminus \bigcup_{i=1}^{n_0} \bigcup_{k=0}^{\infty} (\mu_i + kh_n - 1/n; \mu_i + kh_n]$.

Неравенства типа (12) в случае, когда $nh_n \rightarrow \infty$ были установлены в [11; 13] без указания того, что они справедливы для $t \in T_n^\varepsilon$, что привело к ошибочному утверждению о наличии поточечной сходимости. Поэтому рассуждения в этих работах следует дополнить тем фактом, что мера Лебега множества $T \setminus T_n^\varepsilon$ стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$, $h_n \rightarrow 0$, $nh_n \rightarrow \infty$ для каждого $\varepsilon > 0$. Проинтегрировав неравенство (12) по $t \in T$ получаем, как и выше, что $x_n \rightarrow x$ в смысле пространства $L^1(T)$. Это означает, что в следующих утверждениях [11, теорема 2; 13; 14, теорема I], посвященных случаю $nh_n \rightarrow \infty$, поточечную сходимость следует заменить на сходимость в пространстве $L^1(T)$.

Литература

1. Antosik P., Liegza J. // Generalized functions and operational calculus: Proc. Conf. Varna, 1979. P. 20–26.
2. Завалицин С. Т., Сесекин А. Н. Импульсные процессы. Модели и приложения. М., 1991.
3. Das P. C., Sharma R. R. // Czech. Math. J. 1972. Vol. 22, N 1. P. 145–158.
4. Pandit S. G., Deo S. G. // Lect. Notes. Math. 1982. Vol. 954.
5. Kurzweil J. // Czech. Math. J. 1958. Vol. 8, N 1. P. 360–388.
6. Colombeau J. F. Elementary introduction to new generalized functions. Amsterdam: North-Holland Publishing Co, 1985.

7. Егоров Ю. В. // УМН. 1990. Т. 45, вып. 5 (275). С. 3–40.
8. Антонец А. Б., Радыно Я. В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318, № 2. С. 267–270.
9. Лазакович Н. В., Сташуленок С. П., Юферева И. В. // Дифференц. уравнения. 1995. Т. 3, № 12. С. 2080–2082.
10. Yablonski A. // Nonlinear Analysis. 2005. Vol. 63. P. 171–197.
11. Ковальчук А. Н., Новохрост В. Г., Яблонский О. Л. // Изв. вузов. Математика. 2005. № 3. С. 23–31.
12. Лазакович Н. В. // Докл. АН Беларуси. 1994. Т. 38, № 5. С. 23–27.
13. Жук А. И., Яблонский О. Л. // Тр. Ин-та математики. 2011. Т. 19, № 2. С. 43–51.
14. Жук А. И., Яблонский О. Л. // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 6. С. 20–23.
15. Groh J. // Illinois J. of Mathematics. 1980. Vol. 24, N 2. P. 244–263.

A. I. ZHUK, A. L. YABLONSKI

aizhuk85@mail.ru, yablonski@bsu.by

**ESTIMATION OF A CONVERGENCE RATE TO ASSOCIATED SOLUTIONS OF DIFFERENTIAL EQUATIONS
WITH GENERALIZED COEFFICIENTS IN THE ALGEBRA OF MNEMOFUNCTIONS**

Summary

Systems of differential equations with generalized coefficients are investigated in the algebra of mnemofunctions. A convergence rate to associated solutions of differential equations is estimated.

УДК 513.88

Н. А. ЕВХУТА¹, О. Н. ЕВХУТА¹, П. П. ЗАБРЕЙКО²СВОЙСТВА ГЛАДКОСТИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ УРЫСОНА
И МЕТОД НЬЮТОНА–КАНТОРОВИЧА

(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)

¹Южно-Российский технический университет, Новочеркасск²Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 14.01.2015

Хорошо известно, что классические теоремы о сходимости метода Ньютона–Канторовича не применимы для широких классов нелинейных интегральных уравнений. Наиболее важными и простыми среди этих уравнений являются интегральные уравнения

$$F(x) = 0 \quad (1)$$

с левой частью F вида $F = I - A$, где A – нелинейный оператор Гаммерштейна:

$$Ax(t) = \int_{\Omega} k(t, s)f(s, x(s))ds, \quad (2)$$

рассматриваемые как операторные уравнения в пространствах L_p ($1 \leq p < \infty$). Применение метода Ньютона–Канторовича к этому уравнению требует, чтобы нелинейный оператор A , входящий в рассматриваемое уравнение, был дифференцируем и соответствующие производные были равномерно непрерывны на каждом ограниченном множестве. Более того, первоначальные теоремы о сходимости метода Ньютона–Канторовича были получены, когда производная левой части соответствующего уравнения удовлетворяла на рассматриваемой области условию Липшица (или даже сама была дифференцируемым оператором). Однако хорошо известно, что (см., напр., [1; 2]) оператор (2) в пространствах L_p ($1 \leq p < \infty$) обычно оказывается «плохо» дифференцируемым и даже вообще недифференцируемым в обычном (Фреше) смысле даже в предположении об аналитичности по u входящей в уравнение (2) нелинейности $f(s, u)$! И тем самым, основная часть результатов о сходимости метода Ньютона–Канторовича к уравнениям (2) оказалась неприменимой.

В работе [3] была предпринята попытка описать условия на ядро $k(t, s)$ и на нелинейность $f(s, u)$, при которых для уравнения (2) метод Ньютона–Канторовича может быть записан хотя бы на формальном уровне. Иными словами, были описаны условия, при которых формальная производная

$$A'(x)h(t) = \int_{\Omega} k(t, s)f'_u(s, x(s))h(s)ds \quad (3)$$

является действующим в пространстве L_p ($1 \leq p < \infty$) оператором. Там же было выяснено, в каком смысле оператор (3) является производной оператора (2) – описанные там условия гарантируют, что оператор (3) является производной Гато оператора (2). Наконец, там же была выяснена возможная гладкость оператора (3) при естественных ограничениях на нелинейность $f(s, u)$. С другой стороны, в этой же работе [3] были получены теоремы о сходимости метода Ньютона–Канторовича в предположениях, когда левая часть соответствующего уравнения является лишь производной Гато и когда эта производная зависит от своего аргумента разрывным способом. Тем самым, были получены теоремы об условиях сходимости метода Ньютона–Канторовича для уравнения (2).

Как оказалось, приведенный в [3] анализ свойств гладкости оператора Гаммерштейна (2) оказывается невозможным распространить на более широкие классы операторов, в частности, на

такие важные для многочисленных приложений операторы, как *нелинейные интегральные операторы Урысона*

$$Ax(t) = \int_{\Omega} k(t, s, x(s)) ds. \quad (4)$$

В то же время для этих операторов, как и для операторов Гаммерштейна, легко выписывается формальная производная:

$$A'(x)h(t) = \int_{\Omega} k'_u(t, s, x(s))h(s) ds \quad (x \in L_p). \quad (5)$$

Этот факт позволяет выписать формулы для приближений Ньютона–Канторовича.

Естественно возникает вопрос, нельзя ли установить сходимость метода Ньютона–Канторовича для уравнений (1) с оператором (4), не используя того факта, что формальные производные (5) оператора (4) являются настоящими производными в каком-либо общепринятом смысле. Настоящее сообщение дает ответ на этот вопрос.

1. Будем предполагать, что Ω – некоторое множество с фиксированной σ -алгеброй множеств \mathcal{A} и конечной и непрерывной мерой μ , функция $k(t, s, u)$ вместе с производной $k'_u(t, s, u)$ удовлетворяет условиям Каратеодори и определяет интегральный оператор (4), действующий в пространстве L_p ($1 \leq p < \infty$); более того, будем предполагать, что при каждом $x \in L_p$ линейный интегральный оператор (2) с ядром $k'_u(t, s, x(s))$ также является действующим в пространстве L_p оператором. Различные достаточные условия на функции $k(t, s, u)$ и $k'_u(t, s, u)$, обеспечивающие эти предположения, можно найти в [4]; там же отмечалось, что эти условия, вообще говоря, не достаточны для того, чтобы операторы (5) были настоящими производными оператора (4). Однако сделанные предположения достаточны, чтобы написать приближения Ньютона–Канторовича

$$x_{n+1} = x_n - F'(x_n)^{-1}F(x_n) \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

для уравнения (1) с оператором Урысона A , определяемым равенством (4). Эти приближения имеют вид

$$x_{n+1}(t) - \int_{\Omega} k'_u(t, s, x_n(s))x_{n+1}(s) ds = \int_{\Omega} (k(t, s, x_n(s)) - k'_u(t, s, x_n(s))x_n(s)) ds \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Ясно, что в простейших случаях сходимость этих приближений можно установить и в случаях, когда формальные производные (5) оператора (4) не являются настоящими (в каком-либо смысле) производными этого оператора.

Пусть $F: \mathcal{W}(\subset X) \rightarrow Y$ – некоторая функция, определенный на некотором множестве $\mathcal{W} \subset X$ банахова пространства X и принимающий значения в банаховом пространстве Y . Функция $H: \mathcal{W} \times \mathcal{W}(\subset X \times X) \rightarrow \mathcal{L}(X, Y)$ называется *функцией Адамара* для функции F , если справедливо равенство

$$F(x_1) - F(x_2) = H(x_1, x_2)(x_1 - x_2) \quad (x_1, x_2 \in \mathcal{W}).$$

Функция Адамара H для функции F определяется неоднозначно. В случае, если функция F в каждой точке $x \in \mathcal{W}$ имеет хотя бы слабую производную Гато и множество \mathcal{W} выпукло, в качестве функции Адамара можно взять функцию

$$H(x_1, x_2) = \int_0^1 F'((1-\lambda)x_1 + \lambda x_2) d\lambda \quad (x_1, x_2 \in \mathcal{W})$$

(интеграл здесь можно понимать в смысле Римана; можно рассматривать и интегралы в более общем смысле). Однако функция Адамара аналогичного вида может существовать и в случае, когда функция F не обладает даже слабой производной Гато. Будем говорить, что $h: \mathcal{W}(\subset X) \rightarrow Y$ является H -производной функции F (на \mathcal{W}), если

$$F(x_1) - F(x_2) = \int_0^1 h((1-\lambda)x_1 + \lambda x_2) d\lambda (x_1 - x_2) \quad (x_1, x_2 \in \mathcal{W});$$

функцию h , если она существует, также будем обозначать через F' .

Заметим, что h -производную $F'(\cdot)$ функции $F(\cdot)$ было бы естественно называть производной Адамара. Однако этот термин уже используется для одного из понятий производной (промежуточного между производными Гато и Фреше) и поэтому здесь и используется термин h -производная.

Как оказывается, при сделанных выше предположениях о том, что интегральный оператор Урысона (4) и ассоциированные с ним линейные интегральные операторы (5) действуют в пространстве L_p , функция $A'(x): L_p \rightarrow \mathcal{L}(L_p)$ является h -производной функции $A: L_p \rightarrow L_p$. Это вытекает непосредственно из равенства

$$\begin{aligned} Ax_1(t) - Ax_2(t) &= \int_{\Omega} (k(t, s, x_1(s)) - k(t, s, x_2(s))) ds = \\ &= \int_{\Omega} \left(\int_0^1 (k'_u(t, s, (1-\lambda)x_1(s) + \lambda x_2(s))(x_1(s) - x_2(s))) d\lambda \right) ds = \\ &= \int_{\Omega} \left(\int_0^1 k'_u(t, s, (1-\lambda)x_1(s) + \lambda x_2(s)) d\lambda \right) (x_1(s) - x_2(s)) ds, \end{aligned}$$

верного в силу классической формулы Ньютона–Лейбница.

2. Анализ доказательств большинства теорем о сходимости метода Ньютона–Канторовича (в частности теорем 3 и 4 из [3]) показывает, что их утверждения остаются справедливыми и для случая, если в их условиях вместо обычных производных использовать h -производные, которые должны, конечно, удовлетворять требуемым в этих теоремах предположениям гладкости или, точнее, предположениям о малости норм $F'(x_1) - F'(x_2)$ для малых $x_1 - x_2$ при условии, что элементы x_1 и x_2 берутся из соответствующих шаров.

Для интересующего нас случая последнее требование приводит к необходимости искать способы оценки разностей $A'(x_1) - A'(x_2)$ (напомним, что $F = I - A$) на шарах пространства L_p в терминах разностей $k'_u(t, x, u_1) - k'_u(t, s, u_2)$. Так как значения функций из L_p на любом шаре могут быть сколь угодно большими, то соответствующие оценки для разностей $k'_u(t, x, u_1) - k'_u(t, s, u_2)$ приходится требовать при всех $u_1, u_2 \in \mathbb{R}$. Для формулировки соответствующих неравенств удобнее всего использовать специальные пространства функций $z(t, s)$ двух переменных $t, s \in \Omega$ – пространства Заанена.

Напомним, что *пространством Заанена* $Z(q_1, q_2)$ на множестве $\Omega \times \Omega$ называется пространство измеримых функций $z(t, s)$ двух переменных $t, s \in \Omega$, для каждой из которых имеют смысл интегралы

$$\int_{\Omega} \int_{\Omega} z(t, s) h_1(s) h_2(t) ds dt \quad (h_1 \in L_{q_1}, h_2 \in L_{q_2});$$

норма в этом пространстве определяется равенством

$$\|z\|_{Z(q_1, q_2)} = \sup \left\{ \int_{\Omega} \int_{\Omega} |z(t, s)| h_1(s) h_2(t) ds dt : \|h_1\|_{q_1} \leq 1, \|h_2\|_{q_2} \leq 1 \right\}.$$

К сожалению, проверка включения $z \in Z(q_1, q_2)$ оказывается достаточно сложной.

Роль пространств Заанена в теории интегральных операторов определяется следующим важным фактом: *линейный интегральный оператор L с ядром $l(t, s)$ действует из некоторого пространства L_p в то же или другое пространство L_q и регулярен в том и только том случае, когда $l \in Z(p, q')$ ($q' = \frac{p}{p-1}$). При этом из пространства $L_{q'}$ ($q' = \frac{q}{q-1}$) в пространство L_p действует и регулярен оператор L' с транспонированным ядром $k^*(t, s) = k(s, t)$. Напомним, что регулярность оператора означает, что между соответствующими пространствами действует и оператор с ядром $|k(t, s)|$.*

Наиболее простые и хорошо известные достаточные условия вложения $z \in Z(q_1, q_2)$ формулируются в терминах пространств со смешанными нормами $\vec{M}(\mu, \tilde{\mu})$ и $\vec{M}(\nu, \tilde{\nu})$, т. е. пространства измеримых функций $z(t, s)$ двух переменных $t, s \in \Omega$, для каждой из которых конечна соответствующая норма

$$\|z\|_{\vec{M}(\mu, \tilde{\mu})} = \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |z(t, s)|^{\mu} ds \right)^{\frac{1}{\mu}} dt \right)^{\tilde{\mu}}, \quad \|z\|_{\vec{M}(\nu, \tilde{\nu})} = \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |z(t, s)|^{\nu} dt \right)^{\frac{1}{\nu}} ds \right)^{\tilde{\nu}}.$$

Л е м м а 1. Пусть $1 \leq q_1, q_2 \leq \infty$. Тогда

$$\bar{M}(q'_1, q'_2) \subset Z(q_1, q_2), \quad \bar{M}(q'_1, q'_2) \subset Z(q_1, q_2).$$

Л е м м а 2. Пусть

$$\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\nu} \leq 1, \quad \frac{1}{\mu} + \frac{1}{\tilde{\nu}} \leq 1, \quad \frac{1}{\nu} + \frac{1}{\tilde{\mu}} \leq 1$$

и

$$\frac{1}{q_1} = 1 - \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\tilde{\nu}}, \quad \frac{1}{q_2} = 1 - \frac{1}{\nu} - \frac{1}{\tilde{\mu}}.$$

Тогда

$$\bar{M}(\mu, \tilde{\mu}) \odot \bar{M}(\nu, \tilde{\nu}) \subset Z(q_1, q_2), \quad \|k_0 k_1\|_{Z(q_1, q_2)} \leq \|k_0\|_{\bar{M}(\mu, \tilde{\mu})} \|k_1\|_{\bar{M}(\nu, \tilde{\nu})}.$$

Действительно, пусть $k_0(t, s) \in \bar{M}(\mu, \tilde{\mu})$, $k_1(t, s) \in \bar{M}(\nu, \tilde{\nu})$. Тогда, в силу теоремы Фубини, дважды примененного неравенства Гельдера, неравенства Минковского и снова дважды примененного неравенства Гельдера, справедлива цепочка

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \int_{\Omega} |k_0(t, s) k_1(t, s) x(s) y(t)| ds dt &= \int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_0(t, s)| |y(t)| \|k_1(t, s)\| |x(s)| ds \right) dt \leq \\ &= \int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_0(t, s)|^{\mu} |y(t)|^{\mu} ds \right)^{\frac{1}{\mu}} \left(\int_{\Omega} |k_1(t, s)|^{\mu'} |x(s)|^{\mu'} ds \right)^{\frac{1}{\mu'}} dt \leq \\ &= \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_0(t, s)|^{\mu} |y(t)|^{\mu} ds \right)^{\frac{\nu'}{\mu}} dt \right)^{\frac{1}{\nu'}} \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_1(t, s)|^{\mu'} |x(s)|^{\mu'} ds \right)^{\frac{\nu}{\mu'}} dt \right)^{\frac{1}{\nu}} \leq \\ &= \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_0(t, s)|^{\mu} |y(t)|^{\mu} ds \right)^{\frac{\nu'}{\mu}} dt \right)^{\frac{1}{\nu'}} \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_1(t, s)|^{\nu} |x(s)|^{\nu} dt \right)^{\frac{\mu'}{\nu}} ds \right)^{\frac{1}{\mu'}} = \\ &= \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_0(t, s)|^{\mu} ds \right)^{\frac{\nu'}{\mu}} |y(t)|^{\nu'} dt \right)^{\frac{1}{\nu'}} \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_1(t, s)|^{\nu} dt \right)^{\frac{\mu'}{\nu}} |x(s)|^{\mu'} ds \right)^{\frac{1}{\mu'}} \leq \\ &= \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_0(t, s)|^{\mu} ds \right)^{\frac{1}{\mu} q_2 \nu'} dt \right)^{\frac{q_2 - \nu'}{q_2 \nu'}} \left(\int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} |k_1(t, s)|^{\nu} dt \right)^{\frac{1}{\nu} q_1 \mu'} ds \right)^{\frac{q_1 - \mu'}{q_1 \mu'}} \times \\ &= \|y\|_{L_{q_2}} \|x\|_{L_{q_1}}, \end{aligned}$$

откуда и следует утверждение леммы в силу

$$\begin{aligned} \mu \geq 1, \quad \mu' = \frac{\mu}{\mu - 1}, \quad \nu \geq 1, \quad \nu' = \frac{\nu}{\nu - 1}, \quad \nu' \geq \mu, \\ \frac{1}{q_1} = 1 - \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\tilde{\nu}}, \quad \left(\frac{q_1}{\mu'} \right)' = \frac{q_1}{q_1 - \mu'}; \quad \frac{1}{q_2} = 1 - \frac{1}{\nu} - \frac{1}{\tilde{\mu}}, \quad \left(\frac{q_2}{\nu'} \right)' = \frac{q_2}{q_2 - \nu'}. \end{aligned}$$

Для применения леммы 2 к оператору L с ядром $l(t, s)$ достаточно представить его ядро в виде $l(t, s) = k_0(t, s) k_1(t, s)$, где $k_0(t, s) = |l(t, s)|^{1-\lambda}$, $k_1(t, s) = |l(t, s)|^{\lambda} \text{sign } l(t, s)$; здесь $\lambda \in (0, 1)$.

Отметим, что леммы 1 и 2 в других терминах хорошо известны (см., напр., [4; 5]). Приведенное простое доказательство леммы 2 является новым.

Т е о р е м а 1. Пусть функция $A_0(t)$ принадлежит L_p , ядро $k'_u(t, s, 0)$ является ядром линейного интегрального оператора в пространстве L_p , и пусть для функции $k'_u(t, s, u)$ выполнено неравенство

$$|k'_u(t, s, u_1) - k'_u(t, s, u_2)| \leq \sum_{j=0}^m l_j(t, s) v^{0j} |u_1 - u_2|^{\delta_j} \quad (|u_1|, |u_2| \leq v), \quad (6)$$

причем

$$0 \leq \theta_0 \leq \theta_1 \leq \dots \leq \theta_m \leq p, \quad 0 \leq \delta_0 \leq \delta_1 \leq \dots \leq \delta_m \leq p, \quad 1 + \theta_j + \delta_j \leq p \quad (j=0, 1, \dots, m),$$

$u, l_j(t, s) \in Z\left(\frac{p}{1 + \theta_j + \delta_j}, p'\right)$. Тогда справедливо неравенство

$$\|A'(x_1) - A'(x_2)\|_{p \rightarrow p} \leq \sum_{m=0}^{\infty} \|L_j\|_{\frac{p}{1 + \theta_j + \delta_j} \rightarrow p} 2^{\frac{1}{p}} r^{\frac{\theta_j}{p}} \|x_1 - x_2\|^{\delta_j} \quad (\|x_1\|_p, \|x_2\|_p \leq r). \quad (7)$$

Подчеркнем, что в общем случае (если хотя бы одно из чисел δ_j ($j=0, 1, \dots, m$) обращается в нуль) в условиях этой теоремы формальная производная $A'(x)$ не является непрерывной по норме операторов. Однако в случае, когда все δ_j ($j=0, 1, \dots, m$) положительны, оператор $A'(x)$ оказывается настоящей производной (Фреше) оператора (4), равномерно непрерывной по норме операторов в пространстве L_p на каждом шаре этого пространства.

Частным случаем теоремы 1 является

Т е о р е м а 2. Пусть функция $A_0(t)$ принадлежит L_p , ядро $k'_u(t, s, 0)$ является ядром линейного интегрального оператора в пространстве L_p , и пусть для функции $k'_u(t, s, u)$ выполнено неравенство

$$|k'_u(t, s, u_1) - k'_u(t, s, u_2)| \leq \left(\sum_{j=0}^m l_j(t, s) v^{\theta_j} \right) |u_1 - u_2| \quad (|u_1|, |u_2| \leq v), \quad (8)$$

причем

$$0 \leq \theta_0 \leq \theta_1 \leq \dots \leq \theta_m \leq p - 2, \quad 0 \leq \delta_0 \leq \delta_1 \leq \dots \leq \delta_m \leq p, \quad 1 + \theta_j + \delta_j \leq p \quad (j=0, 1, \dots, m)$$

$u, l_j(t, s) \in Z\left(\frac{p}{2 + \theta_j + \delta_j}, p'\right)$. Тогда справедливо неравенство

$$\|A'(x_1) - A'(x_2)\|_{p \rightarrow p} \leq \sum_{m=0}^{\infty} \|l_j\|_{Z\left(\frac{p}{2 + \theta_j}, p'\right)} r^{\frac{\theta_j}{p}} \|x_1 - x_2\| \quad (\|x_1\|_p, \|x_2\|_p \leq r). \quad (9)$$

Оценки (7) и (9) позволяют оценить функции $\omega(A', r, \delta)$ для h -производных (5) оператора Урысона (4) и, тем самым, применить теоремы 3 и 4 из [3] для исследования приближений Ньютона–Канторовича к решениям уравнения (1) с операторами Урысона.

3. Теоремы 1 и 2, в случае если вместо оператора Урысона (4) рассматривается оператор Гаммерштейна (2), не содержат соответствующие результаты из [3]. Причиной является тот факт, что в условиях теорем 1 и 2 (неравенства (6) и (8)) приращение формальных производных оценивается неотрицательными операторами. Но хорошо известно [4], что для пространств L_p существуют непрерывные интегральные операторы между L_p и L_q с ядрами $k(t, s)$, для которых интегральные операторы с ядром $|k(t, s)|$ уже не являются непрерывными операторами между L_p и L_q . В случае операторов Гаммерштейна (2) неравенства для приращений формальных производных используются лишь для нелинейностей и в рассуждениях [3] не было необходимости вместо ядер $k(t, s)$ использовать ядра $|k(t, s)|$.

Из вышесказанного вытекает, что используя теоремы 1 и 2 из [3], можно сформулировать условия справедливости оценок для формальных операторов Урысона с ядрами вида

$$k(t, s, u) = \sum_{i=1}^n k_i(t, s) f_i(s, u),$$

где нелинейности $f_i(s, u)$ ($i=1, 2, \dots, n$) определяют операторы суперпозиции f_i , действующие из пространства L_p в пространство L_{p_i} ($1 \leq p_i \leq \infty$), а ядра $k_i(t, s)$ ($i=1, 2, \dots, n$) – линейные интегральные операторы из пространства L_{p_i} в пространство L_p . Конечно, если при этом $k_i(t, s) \in Z(p_i, p')$, соответствующие утверждения будут вытекать из теоремы 1 (или теоремы 2). Однако если хотя бы при одном $i=1, 2, \dots, n$ включение $k_i(t, s) \in Z(p_i, p')$ неверно, то теоремы 1 и 2 окажутся уже неприменимыми (в то время, как теоремы 1 и 2 из [3] применимы).

Сделанное замечание кажется не очень существенным для интегральных операторов Урысона, так как оно относится к операторам Урысона, являющимся конечными суммами операторов Гаммерштейна (иногда такие операторы даже называются обобщенными операторами Гаммерштейна). Однако в действительности для часто встречающихся в приложениях ядер $k(t, s, u)$ (в частности, гладких ядер) оказывается справедливым разложение

$$k(t, s, u) = \sum_{i=0}^n k_i(t, s)u^i + \omega(t, s, u), \quad (10)$$

где n – натуральное число (не превышающее $p!$); функция $k_0(t, s)$ принадлежит пространству $\bar{M}(1, p)$; функции $k_i(t, s)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) являются ядрами линейных интегральных операторов из L_p в L_p и, наконец, $\omega(t, s, u)$ – некоторое, в некотором смысле «малое», ядро. Формально интегральный оператор Урысона с ядром (10) является суммой n интегральных операторов Гаммерштейна (к ним применимы теоремы 1 и 2 из [3]) и оператора Урысона с ядром $\omega(t, s, u)$, к которому может быть применена теорема 1.

Отметим еще, что выше сформулированное ограничение $n \leq p$ является весьма существенным – оно показывает, что сформулированные в [3] теоремы о сходимости метода Ньютона–Канторовича для интегральных уравнений Урысона могут быть применены лишь в случаях, когда ядро $k(t, s, u)$ такого уравнения имеет по u рост, не превышающий p .

Литература

1. Appell J., Zabrejko P. P. *Nonlinear Superposition Operators* (Cambridge Texts in Mathematics, N 95). Cambridge University Press, 1990. – 320 p.
2. Appell J., De Pascale E., Zabrejko P. P. // *Numerical Functional Analysis and Optimization*. 1991. Vol. 12, N 3–4. P. 271–284.
3. Евхута Н. А., Евхута О. Н., Забрейко П. П. // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 5. С. 5–10.
4. Красносельский М. А., Забрейко П. П., Пустыльник Е. И., Соболевский П. Е. *Интегральные операторы в пространствах суммируемых функций*. М.: Наука, 1966. – 500 с.
5. Забрейко П. П., Кошелев А. И., Красносельский М. А. и др. *Интегральные уравнения*. М.: Наука, 1968. – 448 с.

N. A. EVKHUTA, O. N. EVKHUTA, P. P. ZABREIKO

zabreiko@mail.ru

SMOOTHNESS PROPERTIES OF THE URYSON INTEGRAL OPERATORS AND THE NEWTON–KANTOROVICH METHOD

Summary

The article deals with the analysis of “weakened smoothness properties” for Uryson integral operators in the Lebesgue spaces L_p ($1 \leq p < \infty$). It is shown that the formal derivative of the Uryson integral operator generated by a smooth (and even analytical) kernel can be considered as a generalized derivative; namely, for this formal derivative, a variant of the classical Newton–Leibnitz formula turns to be held. The smoothness conditions for such formal derivatives are presented. All these data allow obtaining some results on the convergence of the Newton–Kantorovich method for Uryson integral equations.

ФИЗИКА

УДК 535.373.4:661.8...552

*Л. И. ГУРИНОВИЧ¹, академик С. В. ГАПОНЕНКО¹, М. В. АРТЕМЬЕВ², А. В. ПРУДНИКОВ²***ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ С 1-, 2- И 3-МЕРНЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ОГРАНИЧЕНИЕМ, ПОМЕЩЁННЫХ ВО ВНЕШНЕЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ**¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск²НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск

Поступило 17.03.2015

Введение. Экспериментальное исследование влияния внешнего электрического поля на фотолюминесценцию (ФЛ) полупроводниковых квантоворазмерных нанокристаллов [1] представляет интерес по следующим причинам. Во-первых, изучение механизмов генерации и рекомбинации электрон-дырочных пар при сильном пространственном ограничении движения зарядов позволяет выявить фундаментальные свойства электронной подсистемы нанокристаллов, которые могут быть обусловлены действием внешних электрических полей. Квантоворазмерные эффекты в статических полях интенсивно исследуются на протяжении последних десятилетий и интерес к ним не ослабевает. Во-вторых, в ряде работ убедительно показано, что полупроводниковые нанокристаллы являются превосходными кандидатами для разработки новых перспективных оптоэлектронных устройств, таких как электрооптические модуляторы [2], оптические переключатели [3], фильтры и конверторы [4]. Это также является мотивацией для более глубокого изучения квантоворазмерного эффекта Штарка [5] в полупроводниковых квантовых точках.

Исследование электрооптического отклика в спектрах поглощения квантоворазмерных нанокристаллов селенида кадмия показало, что изменение экситонного поглощения зависит не только от напряжённости внешнего электрического поля, но и от пространственной геометрии потенциального ящика, образуемого нанокристаллом для свободных носителей заряда, генерируемых при поглощении кванта света [6]. В квантоворазмерных наноструктурах, обладающих протяжённой формой (наностержни, нанопластины), возникает дополнительная возможность пространственного разделения электронов и дырок потенциалом внешнего поля, что создаёт условия для усиления электрооптического отклика. С фундаментальной точки зрения исследование фотолюминесценции таких структур открывает возможность для более детального понимания физического механизма взаимодействия электронов и дырок в структурах с 1-, 2- и 3-мерным пространственным ограничением. Первоначальные исследования проводились на планарных структурах в поперечном электрическом поле для ограниченного диапазона материалов и только в слабых полях [7]. Успехи современной коллоидной химии позволяют синтезировать нанокристаллы различного размера и формы (сферические, плоские, нитевидные), а также нанокристаллы типа «ядро–оболочка» [8; 9]. В отличие от нанокристаллов, выращенных методами молекулярно-лучевой эпитаксии, для синтеза коллоидных нанокристаллов не требуются твёрдотельные подложки, они могут синтезироваться в больших количествах, обладают более высоким квантовым выходом люминесценции и достаточно высокой фотостабильностью [10]. Внедрение таких нанокристаллов в тонкие полимерные диэлектрические плёнки позволяет использовать сильные внешние электрические поля, достигающие значений более 250 кВ/см [11–13].

Цель работы – сравнительное исследование явления тушения внешним электрическим полем фотолюминесценции полупроводниковых квантоворазмерных наночастиц соединений $A^{II}B^{VI}$ с различным типом пространственного ограничения движения зарядов в них.

Материалы и методы исследования. В данной работе исследовались нанокристаллы селенида кадмия трёх различных типов: квантоворазмерные наночастицы сферической формы (квантовые точки), наностержни малого сечения и тонкие нанопластины с четырьмя слоями молекул CdSe. Основным условием выбора параметров наночастиц являлось наличие в них сильного пространственного ограничения для зарядов в одном или более пространственных направлениях. Монодисперсные квантовые точки селенида кадмия с высоким квантовым выходом фотолюминесценции были синтезированы по процедуре, опубликованной в [14], имели средний размер частиц $a_{\text{ср}} = 4$ нм и характеризовались экситонным пиком поглощения вблизи 610 нм. Наностержни со средними размерами 4×25 нм были синтезированы по процедуре, описанной в [15]. Наностержни и квантовые точки были помещены в тонкоплёночную диэлектрическую матрицу на основе полиметилметакрилата (ПММА) толщиной порядка 20 мкм. Экситонный пик в спектрах поглощения наностержней имел максимум вблизи 600 нм.

Коллоидные нанопластины CdSe синтезировались по методике, изложенной в [6], имели прямоугольную форму со средними размерами частиц $25 \times 15 \times 1,2$ нм и характерные экситонные пики в спектре поглощения на длинах волн 462 и 434 нм, формируемые электронными переходами с участием, соответственно, тяжёлых и лёгких дырок. Нанопластины вводились в тонкую прозрачную диэлектрическую плёнку полимера на основе полималеинового ангидрид-альт-октадецена (ПМАО) толщиной ~ 40 мкм, которая затем, также как и плёнки с квантовыми точками и нанопластинами CdSe, была заключена между двумя прозрачными электродами на основе смешанного оксида индия и олова (ITO) на стеклянной подложке. Через слои ITO на исследуемую структуру подавалось внешнее напряжение от стабилизированного источника в диапазоне от 0 до 1000 В. Механическую фиксацию полимерной плёнки с поверхностью ITO обеспечивал тонкий слой эпоксидного клея, который кроме того выполнял дополнительную функцию диэлектрического изолятора между контактами.

Фотолюминесценция квантовых точек и наностержней возбуждалась коротковолновой модой Ar-лазера с длиной волны 488 нм в режиме непрерывной генерации. Для возбуждения ФЛ нанопластин использовался синий нитрид-галлиевый светодиод с длиной волны излучения 404 нм, работающий также в непрерывном режиме. Регистрация спектров ФЛ осуществлялась ПЗС-матрицей, охлаждаемой жидким азотом, и спектрографом с дифракционной решёткой 150 штр/мм в качестве диспергирующего элемента, позволяющего охватить весь требуемый спектральный диапазон за один цикл измерений.

Результаты и их обсуждение. Экспериментальное исследование ФЛ нанокристаллов при помещении их в электрическое поле выявило ряд характерных закономерностей. Фотолюминесценция квантовых точек и наностержней селенида кадмия в отсутствие электрического поля характеризуется одиночной неоднородно уширенной полосой (спектральная ширина по полувысоте ~ 40 нм), которая может быть связана как с межзонной рекомбинацией электронов и дырок, так и с участием электронных состояний на дефектах (рис. 1). В спектрах фотолюминесценции нанопластин CdSe на фоне широкой компоненты (ширина полосы ~ 80 нм) наблюдается интенсивный экситонный пик, смещённый в коротковолновую сторону спектра за счёт сильного квантоворазмерного эффекта, возникающего вследствие очень малой толщины нанопластин, намного меньшей боровского радиуса экситона a_B в селениде кадмия ($a_B = 5,7$ нм).

Приложение внешнего поля изменяет спектр ФЛ всех трёх типов нанокристаллов. У всех образцов наблюдалось тушение люминесценции, уширение и смещение максимума полос ФЛ в длинноволновую сторону спектра. Однако характер и величина этих изменений у различных нанокристаллов разные. Так, тушение ФЛ в квантовых точках происходит эффективнее, чем в наностержнях и нанопластинах (рис. 2), а спектральное смещение максимума полосы фотолюминесценции в квантовых точках достигает 30 нм при увеличении напряжённости электрического поля F с 0 до 250 кВ/см (рис. 3). В квантовых точках зависимость от поля описывается квадратичной функцией и полностью соответствует квантоворазмерному эффекту Штарка (QCSE), согласно которому все электронные уровни в квантоворазмерных системах смещаются пропорционально F^2 . В наностержнях и нанопластинах, в которых всегда есть хотя бы одно направление, где квантоворазмерный эффект много слабее (т. е. энергетические уровни ниже, а ФЛ – вероятнее), смещение пропорционально F и соответствует линейному эффекту Штарка в массивных полупроводниках.

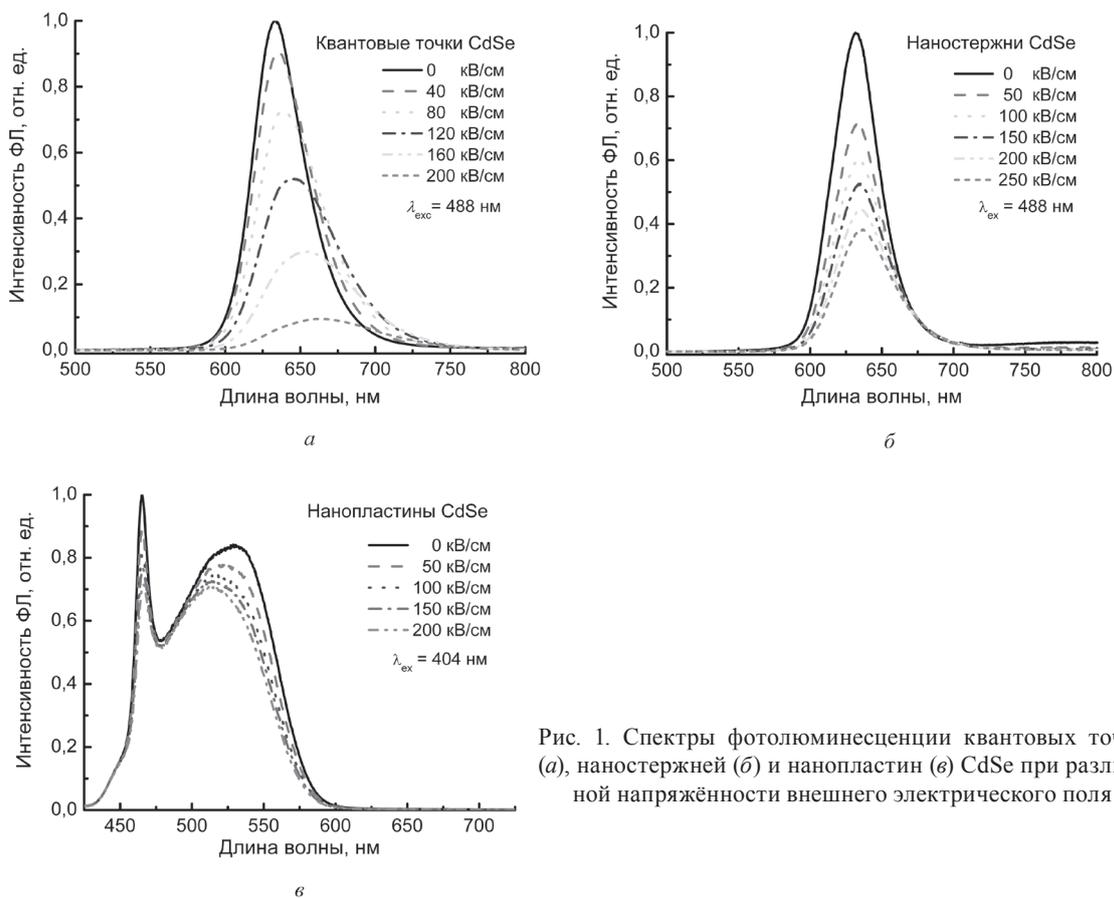


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции квантовых точек (а), наностержней (б) и нанопластины (в) CdSe при различной напряжённости внешнего электрического поля

Изменения, происходящие в длинноволновой компоненте ФЛ нанопластины (530 нм), не относятся ни к квадратичному, ни к линейному эффекту Штарка, поскольку она является неоднородно уширенной полосой, связанной с рекомбинацией зарядов на дефектных (или примесных) энергетических уровнях, возникающих, вероятно, вследствие деформации нанопластины. Об этом свидетельствуют различия в контурах полос при включенном и выключенном полях.

В экспериментах, описанных нами в [13], было установлено, что характер (функциональный вид) зависимости интенсивности полосы ФЛ от напряжённости поля $I = f(F)$ в квантовых точках CdSe иной ($I \sim 1 - |F|^2$), чем в наностержнях ($I \sim 1 - \sqrt{|F|}$). Эти зависимости устойчиво воспроизводятся в наностержнях с различной топологией поверхности (с оболочкой и без оболочки), в нанокристаллах с разными диэлектрическими матрицами и при возбуждении разными источ-

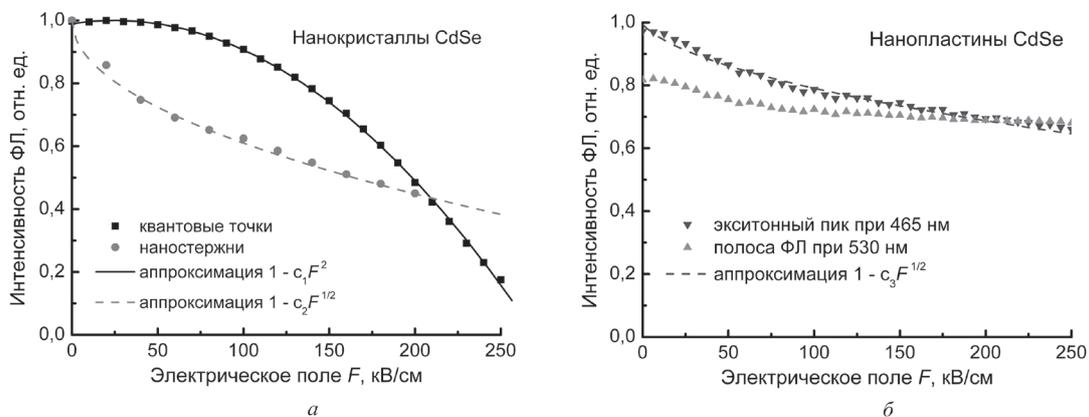


Рис. 2. Изменение интенсивности фотолуминесценции нанокристаллов CdSe: квантовые точки $a_{cp} = 4$ нм, наностержни 4×25 нм (а); нанопластины $1,2 \times 15 \times 25$ нм (б) во внешнем электрическом поле

никами излучения (когерентными и некогерентными, импульсными и непрерывными). Аналогичные по характеру зависимости присущи также нанопластинам CdSe (рис. 2).

Тушение ФЛ в нанокристаллах может происходить по нескольким каналам. Электроны и дырки, возникающие при поглощении фотона, рекомбинируют либо из собственных нижних возбуждённых состояний, либо через примесные (дефектные) уровни. Приложение электрического поля может вызывать пространственное разделение электрона и дырки, уменьшая вероятность их излучательной рекомбинации. При дальнейшем увеличении напряжённости поля, электрон или дырка могут быть захвачены на поверхностных дефектных и примесных уровнях. В предельном случае происходит ионизация электрон-дырочной пары – электрон или дырка покидают нанокристалл. Основным механизмом, вероятно, следует считать пространственное разделение электрон-дырочных пар с захватом зарядов на поверхностных дефектах или в окружающей матрице. Во внешнем поле электроны приобретают достаточную энергию, чтобы преодолеть потенциальный барьер, возникающий между полупроводником и матрицей, но искривлённый полем. Стандартная квантовомеханическая задача о вероятности прохождения частицы через барьер конечной высоты и треугольной формы (поле деформирует прямоугольный потенциальный ящик) имеет решение в виде функции пропорциональной квадратному корню энергии частицы, но поскольку в электрическом поле энергия зарядов прямо пропорциональна напряжённости поля F , то статистика разделённых барьером электрон-дырочных пар также будет отражать корневую зависимость от величины поля. Это совпадает с функцией аппроксимации изменения интенсивности ФЛ наностержней и нанопластин: $I \sim I_0 (1 - c |F|^{1/2})$, где c – подгоночный коэффициент.

В квантовых точках с размерами много меньше боровского радиуса экситона ($a_{\text{ср}} \ll a_{\text{В}}$) энергия электронных уровней, а также энергия зарядов в образующихся электрон-дырочных парах, пропорциональна квадрату напряжённости поля F в силу квантоворазмерного эффекта Штарка. Поскольку квадратичная зависимость наблюдается также и для электрооптического отклика в спектрах поглощения квантовых точек, то результирующий характер тушения ФЛ можно представить в общем виде как квадратичную зависимость от поля: $I \sim I_0 (1 - c |F|^2)$.

Помимо различия в характере тушения ФЛ в наночастицах наблюдается также различие в степени тушения. Так, в квантовых точках интенсивность ФЛ в поле напряжённостью 250 кВ/см падает почти на порядок, в то время как в наностержнях на 60 %, а в нанопластинах только на 30 % (для экситонного пика). Хотя наночастицы распределены в матрицах равномерно, ориентация относительно вектора напряжённости внешнего поля случайна. В отличие от квантовых точек, ориентацией которых можно пренебречь, действие поля на наностержни и нанопластины зависит от угла между вектором поля и главной осью наночастицы. Таким образом, число эффективно взаимодействующих с полем наночастиц может снизиться на одну или две трети от общего числа наночастиц в структуре.

Основным фактором, снижающим эффективность тушения ФЛ в наностержнях и нанопластинах, является возможность более свободного пространственного разделения электрон-ды-

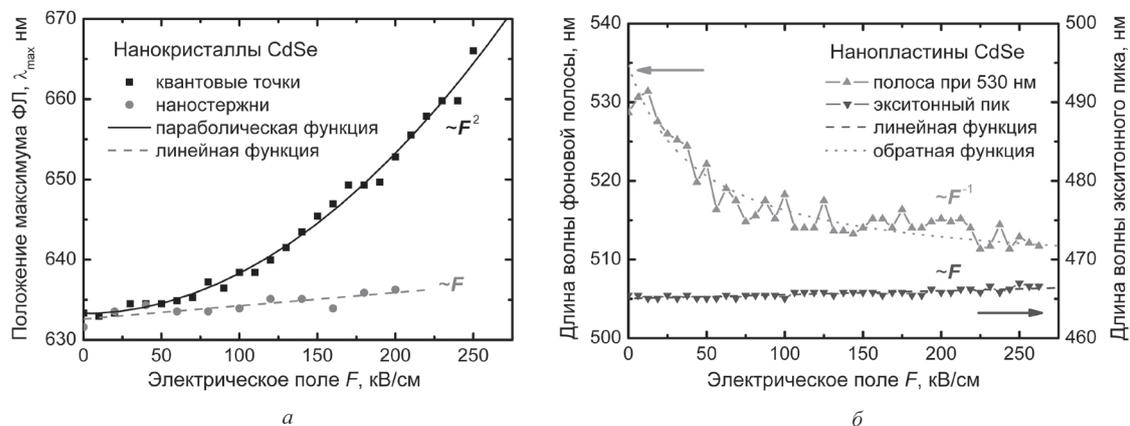


Рис. 3. Смещение пиков ФЛ квантовых точек и наностержней (а) и нанопластин CdSe (б) при изменении напряжённости внешнего электрического поля

рочных пар вдоль латерального размера наночастиц даже при достаточно слабых внешних электрических полях. Другим фактором, влияющим на тушение ФЛ, является более сильный электрооптический отклик в спектрах поглощения нанопластин и наностержней [6] относительно квантовых точек, вследствие которого снижается эффективность взаимодействия электронной подсистемы нанокристаллов с возбуждающим излучением.

Заключение. На основании экспериментального исследования электрооптических и электрофотолуминесцентных свойств нанокристаллов (квантовых точек, наностержней и нанопластин) полупроводникового соединения селенида кадмия как модельного объекта установлено, что нанопластины обладают максимальной чувствительностью оптического поглощения и минимальной чувствительностью фотолуминесценции к внешнему электрическому полю F из всех исследованных наноструктур. Интенсивность ФЛ изменяется по закону вида $-|F|^{1/2}$, если наночастица не имеет сферической симметрии и её размер превышает боровский радиус экситона a_B (для полупроводника ядра), или по закону вида $-|F|^2$, если наночастица имеет сферическую симметрию и её размер много меньше боровского радиуса. Такая зависимость даёт основание для формулирования гипотезы об ионизационном механизме тушения ФЛ, который возникает вследствие туннелирования возбуждённых электронов (и дырок) через потенциальный барьер нанокристалл/матрица.

Исходя из анализа наблюдаемых в экспериментах закономерностей, можно сделать обобщающий вывод о том, что полупроводниковые наностержни и нанопластины не являются одной из разновидностей квантовых точек, а представляют собой совершенно самостоятельный класс полупроводниковых квантоворазмерных наноструктур со своими специфическими электрооптическими свойствами.

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук А. А. Лютичу, канд. физ.-мат. наук Е. В. Шабуне-Клячковской и научному сотр. С. Я. Прислопскому за участие в подготовке и проведении спектроскопических измерений.

Работа была выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Электроника и фотоника», задание «Электроника и фотоника 2.2.19».

Литература

1. *Gaponenko S. V.* Introduction to Nanophotonics. Cambridge University Press, New York, USA, 2010.
2. *Cunningham J. E.* // Mater. Sci. Eng. 1999. Vol. 25. P. 155–194.
3. *Ikehara H., Goto T., Kamiya H.* et al. // Opt. Express. 2013. Vol. 21. P. 6377–6390.
4. High-efficient small-aperture light converter. International Application PCT/BY2004/000023 BY, H01L 31/02, 31/18 / *S. V. Gaponenko, U. Woggon, M. V. Artemyev, N. V. Gaponenko, L. I. Gurinovich, I. S. Molchan, A. A. Lutich*; Institute of Molecular and Atomic Physics of National Academy of Science of Belarus. WO 2006/034561 A1; filing 27.09.2004; publication 06.04.2006 // WIPO, PCT Gazette. 2006. Section I. P. 9336.
5. *Ekimov A. I., Efros Al. L., Shubina T. V., Skvortsov A. P.* // J. of Luminescence. 1990. Vol. 46. P. 97–100.
6. *Achtstein A. W., Prudnikau A. V., Ermolenko M. V.* et al. // ACS Nano. 2014. Vol. 8, N 8. P. 7678–7686.
7. *Ullrich B., Wang J. S., Brown G. J.* // AIP Advances. 2012. Vol. 2, Issue 4. P. 042132.
8. *Artemyev M. V., Gurinovich L. I., Stupak A. P., Gaponenko S. V.* // Phys. Status Solidi (B). 2001. Vol. 224, N 1. P. 191–194.
9. *Стенуро В., Суханова А., Артемьев М.* и др. // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 100, № 6. С. 927–935.
10. *Клячковская Е. В., Ващенко С. В., Ступак А. П., Гапоненко С. В.* // Журн. прикл. спектр. 2010. Т. 77, № 5. С. 793–796.
11. *Гуринович Л. И., Лютич А. А., Ступак А. П.* и др. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, вып. 8. С. 1045–1053.
12. *Гуринович Л. И., Лютич А. А., Ступак А. П.* и др. // Журн. прикл. спектр. 2010. Т. 77, № 1. С. 129–135.
13. *Гуринович Л. И., Артемьев М. В., Ступак А. П.* и др. // Журн. прикл. спектр. 2012. Т. 79, № 1. С. 104–113.
14. *Murray C. B., Kagan C. B., Bawendi M. G.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. Vol. 30. P. 545–610.
15. *Mokari T., Banin U.* // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 3955–3960.

L. I. GURINOVICH, S. V. GAPONENKO, M. V. ARTEMYEV, A. V. PRUDNIKAU

gphms@imaph.bas-net.by

PHOTOLUMINESCENCE OF SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS WITH 1D, 2D AND 3D SPATIAL CONFINEMENT UNDER EXTERNAL ELECTRIC FIELD

Summary

A comparative analysis of photoluminescence quenching of CdSe colloidal quantum dots, nanorods, and nanoplatelets under external electric field has been carry out. Experimentally it has been demonstrated that for the quantum dots the PL quenching is more efficient than in the same nanorods and nanoplatelets. The functional dependence of PL intensity quenching vs. magnitude of electric field has been established and is in good accordance with the probability of charge tunneling under a triangular potential barrier.

УДК 535.44, 539.23, 538.911

Г. А. ПАШКЕВИЧ¹, П. И. РОПОТ², В. А. УЛЬЯНОВА¹, А. И. ЗАЗЕРИН¹

СЕНСОРЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА НА ПОДЛОЖКАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

(Представлено академиком Н. С. Казаком)

¹НИИ прикладной электроники Национального технического университета Украины
«Киевский политехнический институт»

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

Поступило 16.03.2015

Введение. Сенсоры ультрафиолетового (УФ) излучения нашли широкое применение не только для решения ряда практических задач на земле (контроль загрязнения, обеззараживание, детектирование возгорания и т. д.), но и в космической отрасли. Все эти применения требуют высокой чувствительности, большого отношения сигнал-шум и высокой скорости срабатывания. Кремниевые фотодетекторы и фотоумножители, обладая высокой чувствительностью и быстродействием в УФ области спектра, имеют ряд значительных ограничений, связанных с фильтрацией спектра, временной деградацией, использованием вакуума и мощных источников питания. Эти недостатки существенно сужают их область применения. Чтобы частично избежать этих недостатков были разработаны датчики УФ на основе широкозонных полупроводников (SiC, InGaN/GaN–SiC, GaN/AlN–SiC и др.) [1].

Перспективным материалом для изготовления избирательных датчиков УФ является оксид цинка (ZnO). Высокий потенциал этого материала в электронной и оптоэлектронной промышленности связан с такими свойствами, как высокая радиационная стойкость, большая подвижность электронов, размер запрещенной зоны и величина энергии связи экситона, равные соответственно 3,37 эВ и 60 мэВ при комнатной температуре. Структура вюрцита обеспечивает высокий коэффициент электромеханической связи и обуславливает пьезоэлектрические свойства ZnO. Кроме того, ZnO является биохимически стабильным и биологически совместимым материалом. Для повышения чувствительности сенсоров следует увеличивать площадь их активной поверхности. Было обнаружено, что наностержни ZnO более чувствительны к УФ излучению, чем поликристаллический ZnO при фактически неизменной ширине запрещенной зоны. Так, авторы в [2] сообщили о создании высокопроизводительного УФ сенсора на основе наностержней ZnO, в котором электрический ток возникает даже под действием очень слабого УФ излучения.

Улучшить чувствительность УФ сенсоров можно и путем нанесения дополнительных поглощающих слоев и легирования. Например, в [3] в конструкции фотопроводящих УФ сенсоров типа металл–полупроводник–металл использовались наноструктурированные тонкие пленки, состоящие из легированных алюминием наностержней ZnO (ZnO:Al), в которых были сформированы наноразмерные отверстия. В [4] было показано улучшение чувствительности УФ сенсора на основе поверхностных акустических волн (ПАВ) с помощью ультратонкого слоя золота и наноструктурированного слоя ZnO, осажденного на пьезоэлектрическую подложку ниобата лития 41°YX–LiNbO₃. По сравнению с полупроводниковыми УФ сенсорами, сенсоры на ПАВ имеют значительные преимущества, так как поддаются миниатюризации и могут применяться в интегральных гибридных схемах. В [5] описан УФ сенсор на ПАВ с аподизованным встречно-штыревым пьезопреобразователем (ВШП) и многополосковым ответвителем (МПО). Здесь созданный методом напыления чувствительный слой наноструктур ZnO продемонстрировал хо-

рошую поглощающую способность на длине волны 365 нм, и при мощности излучения 150 мВт/см² обеспечил сдвиг максимума резонансной частоты ВШП (40 МГц) на 67 кГц. Реверсивный многополосковый ответвитель (РМПО) был предложен после МПО и сочетает в себе как свойства МПО, так и свойства брэгговского отражателя. Он эффективно применяется в узкополосных режекторных фильтрах и спектроанализаторах благодаря загораживающим свойствам, относительно узкой полосе пропускания, подавлению объемных волн и снижению площади устройств.

Проведенное нами исследование посвящено разработке УФ сенсоров на основе конструкции ПАВ резонатора с РМПО и высокочувствительных к ультрафиолетовому излучению элементов в виде массива наноструктурированных стержней ZnO и ZnO:Al.

Расчет и изготовление УФ сенсора на ПАВ с наностержнями ZnO (ZnO:Al). В качестве материала подложки для получения высокоэффективного ПАВ резонатора выбран ниобат лития среза 128°YX-LiNbO₃, который обладает высоким коэффициентом электромеханической связи. Базовая структура ПАВ УФ сенсора состоит из двух аподизованных ВШП и РМПО. Для расчета оптимальной амплитудно-частотной характеристики ВШП нами был реализован метод частотной выборки, использующий аппроксимацию заданных частотных характеристик конечным комплексным рядом Фурье, что позволило связать длину каждого электрода ВШП через весовые коэффициенты с членом ряда Фурье, а изменение периодичности структуры учесть через полиномы Лежандра восьмой степени. Координаты вершин встречных концов металлических электродов аподизованных ВШП вычисляются по формуле [6]

$$y_n = \frac{W}{2} \left[1 - (-1)^n h(f) \right],$$

где $h(f) = \sum_{m=1}^{N_{\text{init}}} \left[a_m \cos \left[2\pi \frac{f}{P_{\text{init}}} \left(m - \frac{N_{\text{init}} + 1}{2} \right) \right] + ib_m \sin \left[2\pi \frac{f}{P_{\text{init}}} \left(m - \frac{N_{\text{init}} + 1}{2} \right) \right] \right]$; $a_m = \frac{C_j + C_{\text{init}+1-j}}{2}$; $b_m = \frac{C_j - C_{\text{init}+1-j}}{2}$; C_j и $C_{\text{init}+1-j}$ – коэффициенты электродов ВШП; W – апертюра; N_{init} – количество электродов в ВШП.

С помощью математического пакета Matlab был проведен расчет оптимальных ВШП и РМПО на частоту резонанса в области 38 МГц, сгенерированы их топологии и изготовлен фотошаблон. Для изготовления резонатора была использована микроэлектронная технология с традиционной контактной фотолитографией на подложке ниобата лития 128°YX-среза. Для синтеза чувствительного наноструктурированного слоя стержней ZnO и ZnO:Al как на поверхности электродов, так и в областях между ними был использован технологический подход роста «снизу–вверх» [7]. Наноструктурированные слои стержней ZnO толщиной, соизмеримой с длиной волны детектируемого излучения, получены при температуре 98 °C и времени роста 30 мин. Синтез наноструктур ZnO:Al проводился аналогично, а процесс легирования обеспечивался добавлением нитрида алюминия в золь-гель и раствор для гидротермального синтеза. Для предотвращения повышения потерь в резонаторной структуре концентрация алюминия была выбрана малой и составляла 0,2 ат. %.

Структура полученных образцов исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S4800. На рис. 1 видно, что оба типа полученных наноструктур имеют форму стержней, равномерно распределенных по поверхности образца, диаметром от 40 до 50 нм и длиной 400 нм для ZnO и 500 нм для ZnO:Al. Разные толщина формирующего зародышевого слоя и длина наностержней, полученные при одних и тех же условиях роста (время и температура) для ZnO и ZnO:Al, объясняются добавкой легирующих компонентов в раствор и связанным с этим изменением скорости процессов. Проведенный рентгеноструктурный анализ в асимметричном режиме (Rigaku ULTIMA IV) также показал, что сформированные стержневые структуры являются вертикально ориентированными вдоль оси С монокристаллами оксида цинка и что структуры с другими кристаллографическими ориентациями практически отсутствуют [8]. Таким образом, синтезирование наноструктур гидротермальным методом с использованием формирующего зародышевого слоя обеспечивает упорядоченную структуру, хорошую адгезию и однородность чувствительного слоя по всей рабочей поверхности.

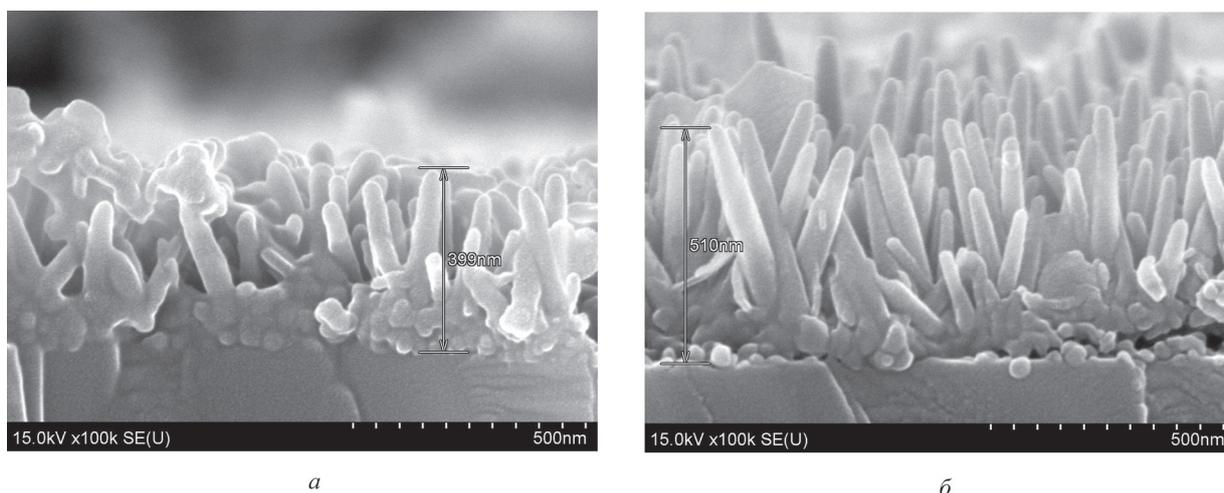


Рис. 1. Изображение структуры наностержней ZnO (а) и ZnO:Al (б) на поверхности ПАВ резонатора, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа

Частотные характеристики резонаторов с наноструктурами и без них были измерены с помощью векторного анализатора электрических цепей. При этом получены следующие параметры резонатора без наноструктур: резонансная частота – 38,01 МГц; ширина полосы пропускания – 460 кГц; вносимое затухание – 16,75 дБ. При нанесении наноструктур указанные параметры изменяются и принимают значения: 37,60 МГц, 420 кГц и 21 дБ для образцов с наностержнями ZnO и 37,40 МГц, 470 кГц и 32 дБ для образцов с наностержнями ZnO:Al соответственно. Таким образом, разработанные и изготовленные резонаторы с чувствительными к УФ излучению наноструктурированными слоями имеют узкую полосу пропускания, относительно низкий уровень вносимых затуханий и высокий уровень подавления вне полосы пропускания.

Сдвиг частоты и увеличение затухания в резонаторах с наноструктурами в большей степени обусловлены увеличением массовой нагрузки на ВШП и кристаллическую подложку ниобата лития. Для свободной поверхности пьезоэлектрической подложки выражение для изменения скорости ПАВ имеет вид [9]

$$\frac{v_0 - v_m}{v_0} \approx -\frac{K_s^2}{2},$$

где v_0 – фазовая скорость ПАВ на свободной поверхности пьезоэлектрической подложки; v_m – фазовая скорость ПАВ на металлизированной поверхности пьезоэлектрической подложки; K_s^2 – квадрат коэффициента электромеханической связи пьезоэлектрической подложки. Для подложек ниобата лития 128°YX -среза, которые используются для изготовления резонаторов, фазовая скорость v_0 имеет значение 3980 м/с, а K_s^2 равен 0,054. С помощью теории возмущений была учтена проводимость чувствительного слоя [10] и выражение для изменения скорости распространения ПАВ в таких структурах имеет вид

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{K_s^2}{2} \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + (v_0 c_s)^2},$$

где $\Delta v = v - v_0$ – изменение скорости распространения ПАВ за счет проводимости чувствительного к УФ излучению слоя; v – фазовая скорость ПАВ сенсора; $\sigma_s = \sigma h$ и σ – поверхностная и объемная проводимость чувствительного слоя; h – толщина чувствительного слоя; $c_s = \varepsilon_0(1 + \varepsilon_s)$, ε_0 – диэлектрическая постоянная; ε_s – диэлектрическая проницаемость чувствительного слоя.

Сдвиг частоты резонаторов на ПАВ с наноструктурами ZnO (ZnO:Al) происходит за счет уменьшения скорости распространения ПАВ из-за изменения проводимости поверхностного слоя подложки ниобата лития при облучении наноструктур УФ. При этом толщина зародышево-

го наноструктурированного слоя является одним из факторов, определяющих начальный сдвиг частоты сенсора по сравнению с частотой свободного ПАВ резонатора.

Исследование характеристик УФ сенсоров на основе ПАВ. Взаимодействие между распространяющейся ПАВ и носителями зарядов, известное как акустоэлектрический эффект, вызывает уменьшение величины резонансной частоты резонатора. Нанесение чувствительного к УФ излучению слоя на подложку резонатора позволяет при его облучении за счет фотоэлектрического эффекта генерировать носители зарядов на поверхности. После выключения источника УФ излучения происходит рекомбинация носителей зарядов, и проводимость поверхностного слоя падает, что приводит к увеличению резонансной частоты резонатора до исходного уровня. Устройство, работающее по описанному выше принципу, является сенсором УФ излучения.

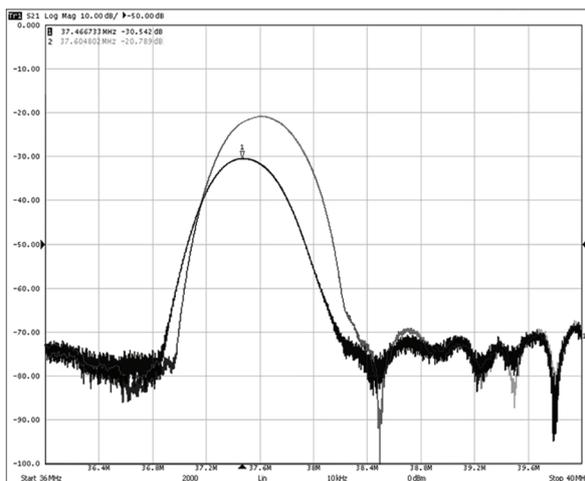
Для исследования свойств изготовленных образцов УФ сенсоров была собрана измерительная установка (рис. 2), состоящая из источника УФ излучения, фильтра УФС 6, интерференционного фильтра на длину волны 365 нм, векторного анализатора электрических цепей (ОБЗОР-403/1), измерителя мощности излучения (PD300 RCHS, OPHIR) и блока визуализации и обработки сигналов. В качестве источника УФ излучения использовалась ксеноновая лампа L2479 фирмы Hamamatsu, излучающая непрерывно широкий спектр суммарной мощностью 300 Вт.

Для получения характеристик затухания исследуемых сенсоров использовалась специальная компьютерная программа, которая позволяет в реальном масштабе времени обрабатывать информацию, поступающую от векторного анализатора цепей. Начальные частотные характеристики УФ сенсоров на ПАВ приведены на рис. 3 кривыми серого цвета. Затем сенсоры помещались в измерительную установку и облучались источником УФ излучения в течение 15 с. Для выделения узкой линии из широкого спектра излучения применялись фильтр УФС 6 и интерференционный фильтр на 365 нм. Контроль мощности излучения проводился фотодиодом PD300. В эксперименте после соответствующей фильтрации интенсивность излучения была равна 46 мВт/см^2 . Частотные характеристики сенсора после облучения представлены на рис. 3 кривыми черного цвета. В этом случае резонансная частота сенсора со структурой наностержней ZnO составила 37,47 МГц, а для сенсора с структурой ZnO:Al – 37,29 МГц. Сдвиг частоты для сенсоров с наностержнями ZnO и ZnO:Al при их облучении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм составил 138 и 110 кГц соответственно. При облучении сенсора с наностержнями ZnO широким спектральным диапазоном сдвиг частоты достигал значения 144 кГц. Эти данные свидетельствуют о высокой чувствительности разработанных сенсоров УФ на ПАВ в диапазоне длин волн $365 \pm 3 \text{ нм}$.

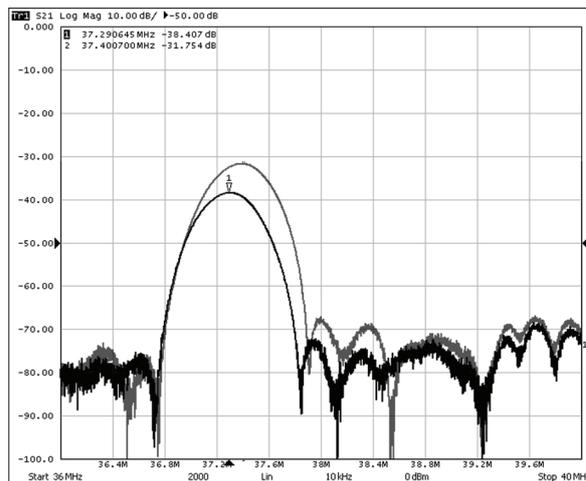
На рис. 4 изображена динамика изменения частоты резонатора при его облучении и при цикличности процесса (облучение–восстановление). Экспериментально установлено, что увеличе-



Рис. 2. Измерительная установка для исследования УФ сенсоров на ПАВ

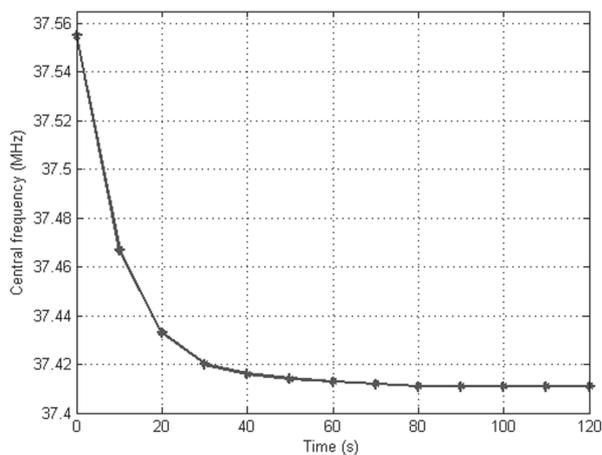


a

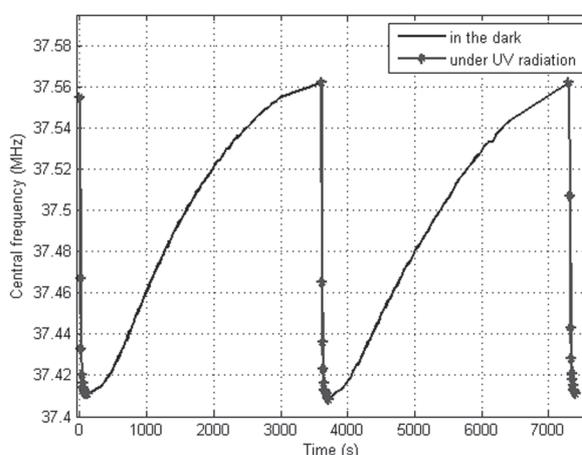


б

Рис. 3. Характеристики затухания УФ сенсоров на ПАВ с наностержнями ZnO (*a*) и ZnO:Al (*б*) после облучения: серая линия – до облучения



a



б

Рис. 4. Характеристика затухания частоты УФ сенсора на ПАВ, модифицированного наностержнями ZnO: *a* – при однократном облучении; *б* – нескольких циклов «облучение–восстановление»

ние времени облучения сверх оптимального слабо влияет на сдвиг частоты резонатора. Оба типа чувствительных наноструктур обеспечивали селективность резонаторов для УФ излучения, демонстрируя отсутствие отклика на дневное освещение. Согласно проведенным расчетам установлено, что величина квадрата коэффициента электромеханической связи (K^2) для ниобата лития 128°YX -среза при нанесении структуры наностержней ZnO и облучении уменьшилась с 0,054 до 0,023, что приводит к сдвигу резонансной частоты на 140 кГц. Полное восстановление сенсоров, заключающееся в возврате частотных характеристик резонатора в исходное состояние за счет естественной рекомбинации носителей заряда, происходит в течение 50 мин. Последние наши исследования с применением плазмы искрового разряда на стадии восстановления позволили улучшить приведенное выше время восстановления сенсоров на два порядка.

Заключение. Созданы и исследованы высокочувствительные УФ сенсоры на основе ПАВ резонатора на подложке ниобата лития 128°YX -среза с выращенными гидротермальным методом структурами наностержней ZnO и ZnO:Al в качестве чувствительного слоя. Показана высокая селективность обоих типов наноструктурированных слоев для УФ излучения с длиной волны около 365 нм. Для изготовленных образцов сдвиг частоты для УФ сенсора на ПАВ с наностержнями ZnO составил около 140 кГц, а для сенсора с наностержнями ZnO:Al – около 110 кГц. Данные результаты в два раза превышают сдвиг частоты, полученный ранее в [5], при этом об-

лучение структур УФ излучением проводилось в три раза меньшей интенсивностью. Рассчитана величина, характеризующая изменение квадрата коэффициента электромеханической связи ниобата лития 128°YX-среза со структурой наностержней ZnO под воздействием УФ излучения. Сенсоры УФ излучения на ПАВ продемонстрировали хорошую технологическую воспроизводимость, высокую механическую стойкость и полное восстановление основных параметров резонатора. Полученные результаты могут быть использованы для миниатюризации высокочувствительных датчиков УФ излучения и создания новых интегральных гибридных схем.

Литература

1. *Munoz E.* et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. Vol. 13. P. 7115–7121.
2. *Bai S.* et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21, N 23. P. 4464–4469.
3. *Mamat M. H.* et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2014. Vol. 195. P. 609–622.
4. *Jo M., Lee K. J., Yang S. S.* // *Sensors and Actuators A: Physical.* 2014. Vol. 210. P. 59–66.
5. *Peng W.* et al. // *Sensors and Actuators A: Physical.* 2012. Vol. 184. P. 34–40.
6. *Пашкевич Г. А.* и др. // Научные проблемы современной физики: тезисы докладов Респуб. науч. конф., посвящ. 90-летию со дня рождения акад. Н. А. Борисевича. Минск, 2013. С. 152–155.
7. *Pashkevich G.* et al. // 34th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). IEEE. 2014. P. 51–53.
8. *Пашкевич Г. А.* и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 2014. № 3. С. 117–122.
9. *Речицкий В. И.* Радиоконтакты на поверхностных акустических волнах. М., 1984.
10. *Ricco A. J.* et al. // *Sensors and Actuators.* 1985. Vol. 8. P. 319–333.

G. A. PASHKEVICH, P. I. ROPOT, V. A. ULIANOVA, A. I. ZAZERIN

p.ropot@dragon.bas-net.by

UV SENSORS BASED ON ZINC OXIDE CRYSTALLINE NANOSTRUCTURES ON THE LITHIUM NIOBATE SUBSTRATE

Summary

The original construction is developed of a sensor for ultraviolet (UV) radiation on the basis of mono-crystalline nanostructures of zinc oxide on lithium niobate substrates using a SAW resonator with an apodized pin transformer and a reverse multistrip coupler. As a layer sensitive to UV radiation the hydrothermally grown structures based on ZnO and ZnO: Al nanorods have been proposed. It is established that the both types possess high selectivity in the UV spectral region. It is shown that the frequency shift for a sensor modified with ZNO nanorods amounts to approximately 140 kHz, and for a sensor modified with ZNO nanorods with alloyed aluminum – approximately 110 kHz at an intensity of UV radiation of 46 mW/cm². The manufactured UV radiation sensors based on SAW have demonstrated good technological reproducibility, high mechanical stability, and full recovery of frequency parameters of the resonator. The value is calculated, which characterizes the square of the coefficient of electromechanical connection of lithium niobate 128 of YX-cut modified by the structure of ZnO nanorods in the process of ultraviolet radiation treatment.

УДК 532.582.7:537.63:53.04

Б. Э. КАШЕВСКИЙ, А. М. ЖОЛУДЬ, С. Б. КАШЕВСКИЙ

ОДНОЧАСТИЧНАЯ И КОЛЛЕКТИВНАЯ МОДЫ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ

(Представлено академиком О. Г. Пенязьковым)

Институт тепло-и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск

Поступило 04.03.2015

Введение. Прямая магнитная сепарация слабомагнитных микрочастиц, особенно биологических частиц, основанная на их различии по магнитным свойствам, имеет давнюю историю [1–3], а в последние годы привлекла большой интерес [4–9] в связи с развитием микрожидкостных диагностических систем, для которых она подходит гораздо больше, чем традиционные методы центрифугирования и проточной цитометрии. Основным объектом этих исследований служит кровь, широко используемая в диагностике и известная значительным для биологических объектов различием магнитной восприимчивости лимфоцитов и деоксигенированных эритроцитов. Магнитная сила, которая может быть приложена к эритроцитам в микрожидкостных устройствах, хотя существенно превышает гравитационную силу, все же невелика. Это обстоятельство определило направленность текущих исследований на поиск эффективных магнитных схем сепарации. Теоретическую основу этих исследований составляет моделирование движения отдельных частиц. Вопрос о коллективном поведении увлекаемых магнитным полем клеток до сих пор не поднимался и представляет, по нашему мнению, значительный научный и практический интерес. Рассматривая возможные механизмы коллективного магнитофореза, мы можем сразу исключить из-за малой величины ($\sim 10^{-6}$) магнитной восприимчивости клеток и физиологических растворов, как локальные (межчастичные), так и глобальные (связанные с искажением внешнего магнитного поля исследуемым объектом) магнитные взаимодействия. Это наблюдение указывает на аналогию между протекающей в заданном силовом поле магнитной сепарацией слабомагнитных микрочастиц и гравитационной седиментацией, коллективный характер которой имеет гидродинамическую природу и составляет давнишнюю проблему механики жидкости и статистической физики [10–12]. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, можно говорить о магнитной сепарации слабомагнитных микрочастиц как о магнитной седиментации. В этом свете становится очевидным, что локальные (межчастичные) и глобальные (между жидкой и дисперсной фазами) гидродинамические взаимодействия представляют для магнитной сепарации фундаментальный интерес, подобно гравитационной седиментации с ее актуальными проблемами гидродинамических флуктуаций [13] и гранулярной неустойчивости Рэлея–Тейлора [14], которая может кардинально изменить ход и результат процесса сепарации. С другой стороны, возможность контролировать силовое поле привносит в классическую проблему седиментации новую интригу. В данной работе, используя разбавленную до различных концентраций цельную деоксигенированную кровь, мы изучаем особенности магнито-гравитационной седиментации в квази-двумерной микрожидкостной системе, обеспечивающей модельные условия осуществления и прямое наблюдение процесса.

Материалы и методы исследования. В работе использован экспериментальный комплекс [15], изначально предназначенный для определения магнитной восприимчивости клеток путем регистрации и обработки траекторий их движения в сильно разбавленной клеточной суспензии, помещенной в плоскую щелевую ячейку, при воздействии скрещенных в плоскости ячейки полей гравитационной и магнитной сил. Схема ячейки представлена на рис. 1, а. Высота ячейки

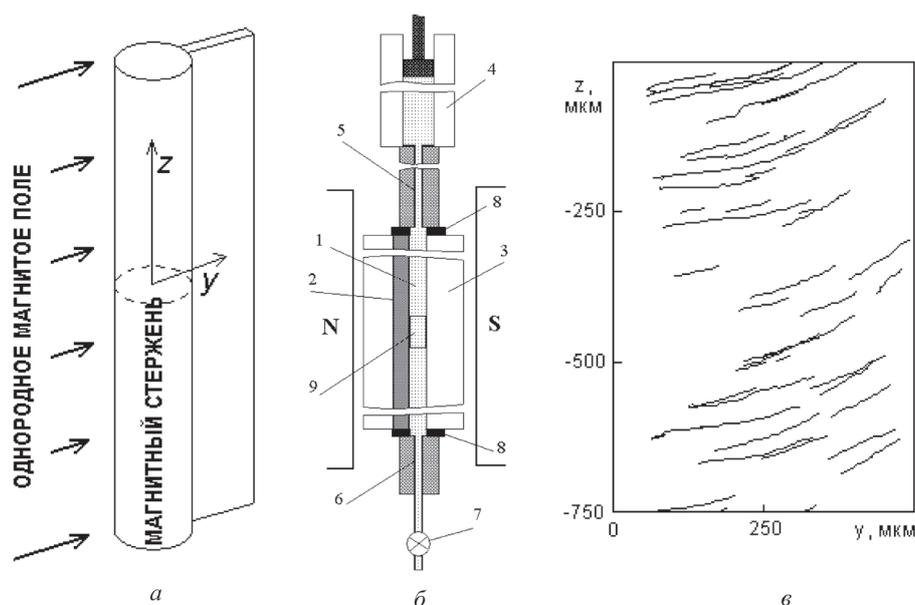


Рис. 1. Схема измерительной ячейки (а); схема микрогидравлической системы (б) и траектории магнитофореза эритроцитов в сильно разбавленной крови (в, образец S1,5): 1 – канал измерительной ячейки; 2 – магнитный стержень; 3 – стеклянный корпус ячейки; 4 – микрошприц; 5 – игла микрошприца; 6 – выводной канал; 7 – механический затвор; 8 – уплотнения; 9 – область наблюдения

(20 мм) много больше ширины (0,96 мм), которая, в свою очередь, много больше глубины (0,12 мм). Высокоградиентное магнитное поле создается установленным вдоль одного из вертикальных краев ячейки цилиндрическим ферромагнитным стержнем, намагничиваемым (до намагниченности $I = 1210$ Гс) однородным горизонтальным магнитным полем с напряженностью $H_0 = 9600$ Э, приложенным в плоскости канала. Диаметр магнитного стержня (1 мм) гораздо больше глубины канала. В этих условиях в расположенной в центральной (по высоте) части канала области наблюдения магнитное поле практически не изменяется по глубине и высоте канала, а его зависимость от поперечной координаты y (рис. 1, а) имеет простую аналитическую форму [15], что делает данную модель удобной для экспериментального и теоретического исследования.

Использованный для видеорегистрации процесса цифровой микроскоп с размером пикселя $2,55 \times 2,55$ мкм позволяет четко регистрировать эритроциты и лимфоциты, и дает тени тромбоцитов. Схема микрогидравлической системы, формирующей измерительный канал и обеспечивающей доставку в него исследуемой клеточной суспензии, представлена на рис. 1, б. Образец суспензии подается вручную с помощью герметично устанавливаемого микрошприца объемом 100 мкл. Выход жидкостного канала перед регистрацией запирается механическим затвором, что обеспечивает неподвижность исследуемого образца суспензии как целого. Эксперименты выполнены с суспензиями взятой из пальца одного из авторов крови, разбавленной аптечным соевым раствором с добавкой 2 % альбумина, и подвергшейся деоксигенации путем 40-минутного обдува азотом в закупоренном и слегка покачиваемом пенициллиновом флаконе. Согласно нормальному составу крови, эритроциты составляют подавляющее число клеток в образцах, доля лимфоцитов порядка 10^{-6} . Цифровая концентрация клеток в образцах, n , составляла 1,5; 3; 6; 12; 24; 48; 100 и 250 тыс/мкл. Соответствующая объемная концентрация c , оцененная из соотношения $c = nV$, где $V = 9 \cdot 10^{-8}$ мм³ – средний объем эритроцита, лежит в диапазоне от 0,00014 до 0,023. В неразбавленной крови $n \approx 5 \cdot 10^6$ мм⁻³, $c \approx 0,45$. Образцы с различной концентрацией обозначаем символом S_n , где n определяет числовую концентрацию клеток (в тыс/мм³). Программное обеспечение комплекса [15] позволяет детально обрабатывать движение клеток только в очень разбавленных образцах (c с концентрацией до $n = 6 \cdot 10^3$ мм⁻³). Для иллюстрации процесса магнито-гравитационной седиментации в более концентрированных суспензиях использованы мгновенные снимки состояния системы в различные моменты времени, а также отображения движения в форме коротких треков клеток, полученных путем обработки исходных видеозапи-

сей, включающей преобразование изображения в серое, затем в черно-белое по подобранному порогу яркости, разделяющему точки фона (присваивается интенсивность 0) и точки клеток (присваивается интенсивность 1), и наконец, наложение нескольких следующих друг за другом (с интервалом 1 с) кадров.

Континуальная модель магнито-гравитационной седиментации в ячейке Хеле–Шоу.

В данном, самом первом, исследовании в основном рассматривается общий характер поведения системы, определяющий процесс магнитной сепарации эритроцитов, хотя мезоскопические явления, обусловленные гидродинамическими взаимодействиями движущихся в жидкости клеток, могут играть важную роль в формировании этого поведения. Отвечающую данной задаче теоретическую базу исследования составляет гидродинамическая модель клеточной суспензии как двухфазного континуума с известными физическими свойствами компонентов (ρ_0, ρ и χ_0, χ – плотность и магнитная восприимчивость соответственно жидкости и клеток, η_0 – вязкость жидкости), и с заданной начальной концентрацией клеток c_0 . Для описания седиментации используем локальные макроскопические характеристики дисперсной фазы (концентрация c и скорость \mathbf{w} клеток) и суспензии как целого (плотность $c\rho + (1-c)\rho_0$, магнитная восприимчивость $c\chi + (1-c)\chi_0$, массовая скорость \mathbf{u} , эффективная вязкость η , гидродинамическое давление P). Согласно электродинамике сплошных сред [16], неоднородное магнитное поле оказывает на клетки и жидкость силовое воздействие, описываемое плотностью силы $\chi\nabla(\mathbf{H}^2/2)$ и $\chi_0\nabla(\mathbf{H}^2/2)$ соответственно. В неподвижной жидкости объемная магнитная сила компенсируется дополнительным градиентом давления, который создает на клетках дополнительную (магнитную) силу Архимеда, $-V\chi_0\nabla(\mathbf{H}^2/2)$. Далее, следуя обычному для течений в щелевых ячейках типа Хеле–Шоу подходу [17], рассматриваем течение суспензии как эффективно двумерное с локальным профилем Пуазейля, и приходим к следующему выражению для усредненной по глубине канала скорости течения:

$$\mathbf{u} = \frac{h^2}{12\eta_s} \left(-\nabla P + [\rho_0 + c\Delta\rho]\mathbf{g} + \frac{1}{2}[\chi_0 + c\Delta\chi]\nabla H^2 \right).$$

Исключая в этом соотношении гидростатическую составляющую давления в стационарной жидкости без клеток $P_0 = \text{const} + \rho_0\mathbf{r}\mathbf{g} + \chi_0 H^2/2$, имеем ($p = P - P_0$)

$$\mathbf{u} = \frac{h^2}{12\eta_{\text{eff}}} \left(-\nabla p + c\Delta\rho\mathbf{g} + \frac{1}{2}c\Delta\chi\nabla H^2 \right) \quad (\Delta\rho = \rho - \rho_0, \quad \Delta\chi = \chi - \chi_0). \quad (1)$$

Для двумерной скорости клеток, движимых силой тяжести и магнитной силой, с учетом магнитной и гравитационной сил Архимеда запишем уравнение

$$\mathbf{w} = \mathbf{u} + \beta(c) \left[\Delta\rho\mathbf{g} + \frac{1}{2}\Delta\chi\nabla H^2 \right]. \quad (2)$$

Здесь $\beta(c)$ – макроскопическая подвижность, которую можно представить в форме широко используемого эмпирического соотношения $\beta(c) = (1-c)^k \beta_0$ с $k \approx 4,7$ [18]. Коэффициент β_0 представляет подвижность отдельной клетки и оценивается подвижностью сферы, $\beta_0 = d^2/18\eta_0$, с эквивалентным диаметром $d = (6V/\pi)^{1/3}$. Полная система уравнений включает также уравнения, отражающие закон сохранения массы для суспензии и клеток

$$\nabla\mathbf{u} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(c\mathbf{w}) = 0. \quad (3)$$

Заметим, что уравнение (2) записано в предположении, что все клетки имеют одинаковую плотность и магнитную восприимчивость. Кроме того, коэффициент подвижности β_0 в случае эритроцитов, имеющих форму двояковогнутых дисков, предполагает усреднение по случайным ориентациям клеток. Рассматривая движение в центральной (по высоте) части частиц канала, отметим существование простого (базового) динамического состояния системы, в котором процесс магнито-гравитационной седиментации протекает равномерно по высоте ($c = c(y, t)$), по-

перечное (вдоль y) макроскопическое движение суспензии отсутствует, но имеется вертикальное движение суспензии как целого с нулевым расходом, вызываемое изменяющимся во времени распределением концентрации клеток (и, следовательно, плотности суспензии) по ширине канала. Для этого состояния, в системе координат рис. 1, а, уравнения (1)–(3) сводятся к виду

$$u_y = 0, u_z = (h^2 \Delta \rho g / 12 \eta_s)(\bar{c} - c), p = \text{const} - \Delta \rho g \bar{c} z + (1/2)c \Delta \chi H^2, \quad (4)$$

$$w_z = u_z - \Delta \rho g \beta_0 (1 - c)^n, w_y = \frac{1}{2} \beta_0 \Delta \chi (1 - c)^k \frac{dH^2}{dy}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}(c w_y) = 0. \quad (6)$$

Следует отметить, что эти уравнения, как и уравнения (1)–(3), не описывают седиментационный слой клеток, формирующийся на прилегающей к магнитному стержню стенке канала. Клетки просто исчезают из объема, а величина \bar{c} в (4) представляет среднюю концентрацию оставшихся клеток. Магнитное силовое поле в (5) дается в случае рассматриваемой ячейки соотношением [15]

$$\frac{1}{2} \frac{dH^2}{dy} \equiv f = -\frac{4\pi H_0 I}{R} \left[\left(\frac{R}{y} \right)^3 + \frac{2\pi I}{H_0} \left(\frac{R}{y} \right)^5 \right] \quad (y \geq R).$$

Для разбавленной суспензии ($\beta(c) = \beta_0$, $\eta = \eta_0$) из (6) находим основную характеристику процесса сепарации – время T полного извлечения клеток из объема жидкости, равное времени перемещения клеток между боковыми стенками канала. В общем случае (любой знак $\Delta \chi$) имеем

$$T = \int_{y_1}^{y_2} \frac{1}{|w_y(y)|} dy = K \left(\frac{y_2}{R} \right) - K \left(\frac{y_1}{R} \right), \quad K(\zeta) = \frac{R^2}{4\pi H_0 I \beta_0 |\Delta \chi|} \left[\frac{\zeta^4}{4} - \frac{Q \zeta^2}{2} + \frac{Q^2}{2} \ln \left(\frac{\zeta^2}{Q} + 1 \right) \right].$$

Здесь y_1 и y_2 – расстояние от оси магнитного стержня до соответственно ближней и дальней стенок канала, $Q = 2\pi I / H_0$.

Результаты и их обсуждение. Прежде всего, путем компьютерной обработки траекторий движения клеток в сильно разбавленной суспензии (образец S1,5; рис. 1, в) оцениваем характеристики клеток, определяющие, согласно сформулированной модели, процесс магнито-гравитационной седиментации. Из измеренной величины средней вертикальной скорости клеток, $w_z = -1,53$ мкм/с, принимая для их плотности значение $\rho = 1,09$ г/см³ [19] и измеренное значение плотности жидкости $\rho_0 = 1,005$ г/см³ ($\Delta \rho = 0,085$ г/см³), находим среднюю гидродинамическую подвижность клеток $\beta_0 = |w_z| / g \Delta \rho = 1,834 \cdot 10^{-6}$ с · см³/г. Используя метод обработки траекторий в поле [15], находим среднюю относительную удельную восприимчивость клеток $\kappa = \Delta \chi / \Delta \rho = 2,1 \cdot 10^{-6}$ см³/г, что, с учетом указанного выше значения $\Delta \rho$, дает среднюю относительную магнитную восприимчивость эритроцитов $\Delta \chi = 1,79 \cdot 10^{-7}$. Путем программной обработки данных видеорегистрации движения клеток, которая возможна до концентрации $n = 6 \cdot 10^3$ мм⁻³, найдено изменяющееся во времени распределение клеток по ширине канала, которое согласуется с результатами численного решения уравнения (6), полученного с учетом параметров ячейки и найденных значений β_0 и $\Delta \chi$. Опуская здесь детали этого исследования, отметим, что по прошествии времени, равного вычисленному из (6) времени полной сепарации $T = 13,5$ мин в канале остаются единичные клетки, присутствие которых объясняется дисперсией свойств клеток относительно средних значений [20].

В целом картина процесса сепарации согласуется с теорией базового состояния только в очень разбавленных суспензиях (до $n = 12 \cdot 10^3$ мм⁻³, $c = 0,0011$). Магнито-гравитационная седиментация начинается с относительно быстрого обеднения клетками области канала, прилегающей к магнитному стержню, следствием чего является резкая стратификация концентрации клеток (рис. 2). Первые явные отклонения от базового состояния (рис. 2) наблюдаются уже при весьма малой концентрации (образец S24, $c = 0,0022$) и характеризуются возникновением крупномасштабных квазипериодических по высоте канала гранулярных структур.

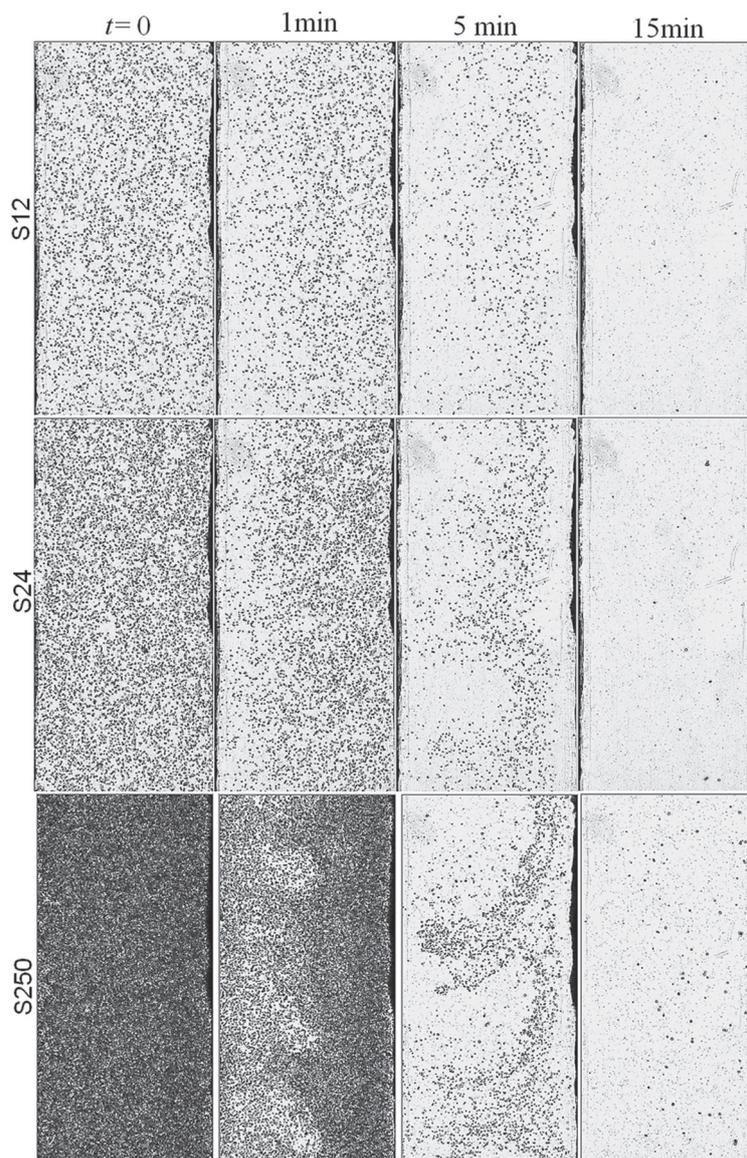


Рис. 2. Мгновенные снимки, полученные для образцов с различной концентрацией клеток (S12, S24 и S250) до наложения магнитного поля ($t = 0$) и через 1, 5 и 15 мин магнитной сепарации

Рассматривая отображения треков клеток в этом образце (рис. 3, б, в) можно видеть глобальное вертикальное движение суспензии и ускоренное (относительно разбавленной суспензии, рис. 3, а) горизонтальное движение клеток в областях с увеличенной концентрацией. Это указывает на зарождение вихревого течения, которое увлекает к магнитному стержню более концентрированную суспензию из отдаленных областей канала и возвращает в обратном направлении суспензию, обедненную клетками, подвергшимися интенсивному притяжению в прилегающей к магнитному стержню области канала. Следует обратить внимание на тот факт, что данной глобальной перестройке состояния системы, которое можно определить как магнитофоретическую гранулярную неустойчивость Релея–Тейлора, предшествует возникновение неупорядоченной «пятнистой» системы мезоскопических неоднородностей полей скорости и концентрации (рис. 3, б). Интенсивность гидродинамического движения возрастает с увеличением концентрации (рис. 3, г, д), приводя к запутанной вихревой структуре, в которой скорость течения намного превосходит скорость магнитофореза клеток в разбавленной суспензии (рис. 3, е–з; образец S250; $c = 0,023$).

Важный результат исследования состоит в том, что наблюдаемое интенсивное перемешивание суспензии практически не влияет на полное время магнитной сепарации. Об этом свиде-

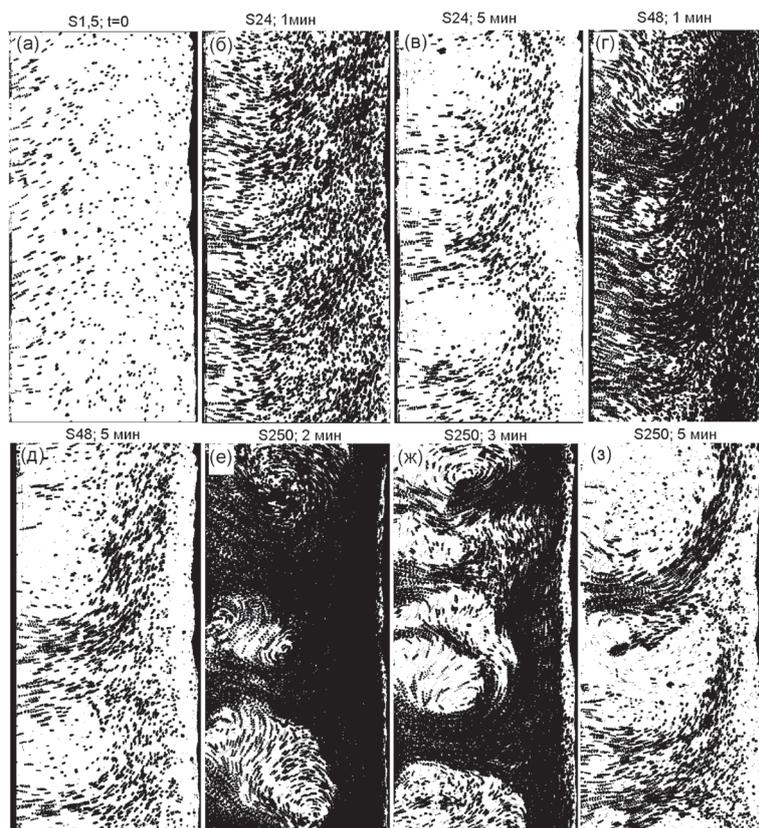


Рис. 3. Треки движения клеток за 3 с в образцах с различной концентрацией в различные моменты времени после начала магнитной сепарации

тельствуют снимки суспензий с разной концентрацией (рис. 2), полученные после 15-минутной сепарации, на которых видны единичные оставшиеся в канале клетки. Эти клетки, движущиеся в противоположном направлении, являются лимфоцитами. Их прямой подсчет дает числа, пропорциональные начальной цифровой концентрации суспензии, что свидетельствует о том, что гидродинамическое увлечение лимфоцитов эритроцитами не влияет на чистоту сепарации эритроцитов. Фундаментальное значение имеет вопрос о характере (пороговый или беспороговый) обнаруженной неустойчивости. Заметим, что ее первые признаки наблюдаются в образце S24, в котором среднее расстояние между клетками, $n^{-1/3} \approx 35$ мкм, лишь в три раза меньше глубины ячейки, что ставит под сомнение саму возможность макроскопического описания этого явления. На мезоскопическом уровне рассмотренное основное состояние с отсутствующим горизонтальным движением суспензии как целого (следовательно, с равномерным по высоте течением жидкости навстречу движущимся клеткам) нарушается из-за дисперсии концентрации клеток. Скорее всего, зарождение глобальной неустойчивости обусловлено взаимодействием между локальными течениями и его детальное исследование возможно только на основе микрогидродинамической теории.

Заключение. Впервые поставлен вопрос о коллективном характере магнитофореза слабомагнитных микрочастиц при их высокоградиентной магнитной сепарации из жидкости. Сформулирована концепция магнито-гравитационной аналогии, позволяющая рассматривать коллективный магнитофорез как коллективную седиментацию в заданном силовом поле, построена континуальная модель магнито-гравитационной седиментации в ячейке Хеле–Шоу. Предложена экспериментальная модель для ее изучения, обеспечивающая достаточно простые и хорошо детерминированные условия осуществления эксперимента, измерение определяющих процесс физических свойств частиц и, в сильно разбавленных суспензиях, регистрацию пространственно-временных характеристик их распределения, а также визуализацию процесса в суспензиях с увеличенной (до нескольких процентов) объемной концентрацией. Изучен процесс сепарации

эритроцитов из разбавленной деоксигенированной цельной крови. Установлено, что одночастичная мода сепарации сменяется коллективной уже при объемной концентрации клеток около 0,002. Дальнейшее увеличение концентрации сопровождается интенсификацией вихревого движения суспензии, что, однако, не оказывает в изученном диапазоне объемных концентраций до $c = 0,023$ заметного влияния на время полной сепарации эритроцитов и на ее чистоту. На основе визуализации индивидуального поведения клеток сделан вывод о связи гидродинамической неустойчивости суспензии при магнитной сепарации с мезоскопическими вихревыми структурами, обусловленными пространственной дисперсией концентрации клеток. Разработанный метод исследования и полученные результаты представляют интерес для технологии микрожидкостных диагностических систем, для механики суспензий в целом.

Литература

1. *Melville D. et al // Nature. 1975. Vol. 255. P. 706.*
2. *Owen C. S. // Biophys. J. 1978. Vol. 22. P. 171.*
3. *Paul F. et al. // Lancet. 1981. Vol. 2. P. 70.*
4. *Furlani E. P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 1313.*
5. *Jung J., Han K. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. Art. N 223902.*
6. *Gossett D. R. et al. // Analyt. Bioanalyt. Chemistry. 2010. Vol. 379. P. 3249.*
7. *Jung Y. et al. // Biomedical Microdevices. 2010. Vol. 12. P. 637.*
8. *Moore L. R. et al. // IEEE Trans. on Magnetics. 2013. Vol. 49. P. 309.*
9. *Nam J. et al. // Anal. Chem. 2013. Vol. 85. P. 7316.*
10. *Batchelor G. K. // J. Fluid. Mech. 1972. Vol. 56. P. 375.*
11. *Ramaswamy S. // Advances in Physics. 2001. Vol. 50. P. 297.*
12. *Guazzelli É., Hinch J. // Annual Review of Fluid Mechanics. 2011. Vol. 43. P. 97.*
13. *Tee S.-Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. Art. N 054501.*
14. *Desreumaux N. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. Art. N 118301.*
15. *Kashevsky B. E., Zholid A. M., Kashevsky S. B. // Rev. Sci. Instrum. 2012. Vol. 83. Art. N 075104.*
16. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., 1982.*
17. *Bensimon D. et al. // Rev. Modern Phys. 1986. Vol. 58. P. 977.*
18. *Richardson J. F., Zaki W. N. // Trans. Inst. Chem. Eng. 1954. Vol. 32. P. 35.*
19. *Cell Separation Methods and Selected Applications / eds. by T. G. Pretlow, T. Pretlow. San Diego: Acad. Press, 1983. P. 33.*
20. *Кашевский Б. Э. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 1. С. 58–62.*

B. E. KASHEVSKY, A. M. ZHOLID, S. B. KASHEVSKY

bekas@itmo.by

SINGLE-PARTICLE AND COLLECTIVE MODES IN MAGNETIC SEPARATION OF RED BLOOD CELLS

Summary

An experimental microfluidic model is proposed for studying magnetophoretic separation of submagnetic microparticles from liquid that ensures simple deterministic experimental conditions, the possibility of measuring the relevant physical properties of microparticles, their spatio-temporal distribution in diluted samples, and the process visualization in concentrated samples. Magnetic separation of red blood cells from deoxygenated diluted blood is studied. A phenomenon is discovered of the magnetophoretic granular Rayleigh–Taylor type instability that destroys the single-particle separation mode at cell volume concentration of about 0.002. The cell concentration growth is accompanied by enhancing the suspension vortex motion, but however this does not influence the time and the purity of the magnetic separation of red blood cells. From our observations, we have come to the conclusion that the hydrodynamic magnetophoretic instability should be related with mesoscopic swirls caused by the cell concentration dispersion. The concept of the magneto-gravitational analogy is formulated allowing one to consider the collective magnetophoresis of submagnetic microparticles as sedimentation in predetermined force fields. Our experimental model and the results obtained are of interest for the emerging technology of microfluidic analytical systems and for mechanics of suspensions as a whole.

УДК 539.12

Е. М. ОВСИЮК

**УРАВНЕНИЕ ПАУЛИ ДЛЯ ЧАСТИЦЫ СО СПИНОМ 1
В СФЕРИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ РИМАНА, ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ**

(Представлено членом-корреспондентом Л. М. Томильчиком)

Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина

Поступило 23.02.2015

В работах [1; 2] была получена общая форма нерелятивистского волнового уравнения для частицы со спином 1 с учетом внешних электромагнитных полей и псевдоримановой структуры пространства–времени. Это нерелятивистское приближение было использовано для исследования векторной частицы на фоне плоского пространства Минковского в кулоновском поле, в постоянном магнитном поле, в поле магнитного монополя [3–7], для исследования движения векторной частицы во внешнем магнитном поле на фоне пространств Лобачевского и Римана [8–10]

В настоящей работе решается система уравнений, описывающих в нерелятивистском пределе частицу со спином 1 в сферических координатах пространства Римана S_3 . Выбор геометрии предполагает существование только дискретных уровней энергии.

Исходим из найденной ранее нерелятивистской системы радиальных уравнений для частицы со спином 1 в сферическом пространстве Римана

$$\begin{aligned}
 E\Psi_1 &= -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left[\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{d}{dr} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_1 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 \right], \\
 E\Psi_3 &= -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left[\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{d}{dr} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_3 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 \right], \\
 E\Psi_2 &= -\frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left[\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{d}{dr} - \frac{2}{\sin^2 r} - \frac{2v^2}{\sin^2 r} \right) \Psi_2 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} (\Psi_1 + \Psi_3) \right],
 \end{aligned}$$

где $v = \sqrt{j(j+1)}/2$, j – квантовое число полного момента; ρ – радиус кривизны сферического пространства S_3 ; r – радиальная координата, обезразмеренная делением на радиус кривизны; $r \in [0, \pi]$. Выбирая специальным образом единицу измерения энергии

$$\varepsilon = E \left(\frac{\hbar^2}{M\rho^2} \right)^{-1},$$

будем использовать безразмерный параметр ε .

Отмечаем, что за исключением случая $j = 0$, для всех других значений $j = 1, 2, \dots$ имеем систему трех зацепляющихся уравнений. В этой системе уравнений учтем следствия диагонализации оператора пространственной инверсии

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

Для состояний с четностью $P = (-1)^{j+1}$ получаем уравнение для одной функции Ψ_1 :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{d}{dr} - 1 - \frac{j(j+1)}{\sin^2 r} + 2\varepsilon \right) \Psi_1 = 0. \tag{1}$$

Для состояний с другой четностью $P = (-1)^j$ получаем систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{d}{dr} - 1 - \frac{2v^2}{\sin^2 r} + 2\varepsilon \right) \Psi_1 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} \Psi_2 &= 0, \\ \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{\tan r} \frac{d}{dr} - \frac{2}{\sin^2 r} - \frac{2v^2}{\sin^2 r} + 2\varepsilon \right) \Psi_2 - \frac{2v \cos r}{\sin^2 r} 2\Psi_1 &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Анализ уравнения (1) не представляет труда (см. [11]); спектр энергии задается равенством

$$2\varepsilon = (n + j + 1)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Система уравнений (2) более сложная. В уравнениях (2) перейдем к переменной $x = \cos^2 r$:

$$\begin{aligned} \left[(1-x)4x \frac{d^2}{dx^2} + 2(1-4x) \frac{d}{dx} - 1 - \frac{2v^2}{1-x} + 2\varepsilon \right] \Psi_1 - \frac{2v\sqrt{x}}{1-x} \Psi_2 &= 0, \\ \left[(1-x)4x \frac{d^2}{dx^2} + 2(1-4x) \frac{d}{dx} - \frac{2}{1-x} - \frac{2v^2}{1-x} + 2\varepsilon \right] \Psi_2 - \frac{4v\sqrt{x}}{1-x} \Psi_1 &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (3) получим уравнения 4-го порядка для функций Ψ_1 и Ψ_2 :

$$\begin{aligned} x^2 \frac{d^4 \Psi_1}{dx^4} + \left[9x + 7 - \frac{7}{1-x} \right] \frac{d^3 \Psi_1}{dx^3} + \left[19 - \varepsilon + \frac{\varepsilon + v^2 - 29}{1-x} + \frac{39 - 4v^2}{4(1-x)^2} \right] \frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} + \\ \left[\frac{1}{4x} + \frac{5\varepsilon - 16}{2(1-x)} - \frac{10\varepsilon + 6v^2 - 41}{4(1-x)^2} + \frac{3v^2 - 3}{2(1-x)^3} \right] \frac{d \Psi_1}{dx} + \left[\frac{2\varepsilon - 2v^2 - 1}{8x} + \right. \\ \left. \frac{2\varepsilon - 2v^2 - 1}{8(1-x)} + \frac{(2\varepsilon - 1)^2 - 4v^2}{16(1-x)^2} - \frac{(2\varepsilon - 1)(v^2 - 1)}{4(1-x)^3} + \frac{v^2(v^2 - 1)}{4(1-x)^4} \right] \Psi_1 &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} x^2 \frac{d^4 \Psi_2}{dx^4} + \left[9x + 7 - \frac{7}{1-x} \right] \frac{d^3 \Psi_2}{dx^3} + \left[19 - \varepsilon + \frac{\varepsilon + v^2 - 29}{1-x} + \frac{39 - 4v^2}{4(1-x)^2} \right] \frac{d^2 \Psi_2}{dx^2} + \\ \left[\frac{1}{4x} + \frac{10\varepsilon - 31}{4(1-x)} - \frac{10\varepsilon + 6v^2 - 41}{4(1-x)^2} + \frac{3v^2 - 3}{2(1-x)^3} \right] \frac{d \Psi_2}{dx} + \left[\frac{\varepsilon - v^2 - 1}{4x} + \right. \\ \left. \frac{\varepsilon - v^2 - 1}{4(1-x)} + \frac{\varepsilon(\varepsilon - 1) - v^2 - 1}{4(1-x)^2} - \frac{(2\varepsilon - 1)(v^2 - 1)}{4(1-x)^3} + \frac{v^2(v^2 - 1)}{4(1-x)^4} \right] \Psi_2 &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Для решения уравнений (4) и (5) будем использовать метод факторизации, для этого представим операторы четвертого порядка в виде произведения операторов второго порядка:

$$\begin{aligned} \widehat{\Psi}_1 \Psi_1(x) = \widehat{A} \widehat{B} \Psi_1(x) = 0, \quad \widehat{B} \Psi_1(x) = 0; \\ \widehat{\Psi}_2 \Psi_2(x) = \widehat{C} \widehat{D} \Psi_2(x) = 0, \quad \widehat{D} \Psi_2(x) = 0. \end{aligned}$$

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

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

полученные алгебраические уравнения для нахождения числовых коэффициентов имеют единственное решение:

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

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

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

где

$$f(x) = \left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{1}{2x} - \frac{5}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{2\varepsilon - 2v^2 - 1}{4x} + \frac{2\varepsilon - 2v^2 - 1}{4(1-x)} + \frac{1 - v^2}{2(1-x)^2} \right] \Psi_1(x) = 0.$$

Рассмотрим уравнение

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{1}{2x} - \frac{5}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{2\varepsilon - 2v^2 - 1}{4x} + \frac{2\varepsilon - 2v^2 - 1}{4(1-x)} + \frac{1 - v^2}{2(1-x)^2} \right] \Psi_1(x) = 0. \quad (6)$$

Получим решение уравнения (6) в гипергеометрических функциях. Для этого введем подстановку $\Psi_1(x) = x^A (1-x)^B F_1(x)$:

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

При A, B , выбранных согласно

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

последнее уравнение упрощается

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

и является уравнением гипергеометрического типа с параметрами

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

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

Пусть

$$\begin{aligned}
& A = 0, \quad B = \frac{j-1}{2}, \quad \Psi_1^I = (1-x)^{(j-1)/2} \times \\
& \text{I. } F \left(\frac{j+1 - \sqrt{2\varepsilon + 1}}{2}, \frac{j+1 + \sqrt{2\varepsilon + 1}}{2}, \frac{1}{2}, x \right);
\end{aligned}$$

условие квантования $\alpha = -n$ дает

$$I. 2\varepsilon + 1 = (2n + j + 1)^2.$$

Пусть

$$A = \frac{1}{2}, \quad B = \frac{j-1}{2}, \quad \Psi_1^I = \sqrt{x}(1-x)^{(j-1)/2} \times \\ II. F\left(\frac{j+2-\sqrt{2\varepsilon+1}}{2}, \frac{j+2+\sqrt{2\varepsilon+1}}{2}, \frac{3}{2}, x\right);$$

условие квантования $\alpha = -n$ дает

$$II. 2\varepsilon + 1 = (2n + j + 2)^2.$$

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

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

получаем алгебраические уравнения для нахождения числовых коэффициентов, которые приводят к единственному решению:

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

Таким образом, подкласс решений уравнения 4-го порядка (5) может быть построен следующим образом:

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

где

$$g(x) = \left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{1}{2x} - \frac{5}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{\varepsilon - v^2 - 1}{2x} + \frac{\varepsilon - v^2 - 1}{2(1-x)} + \frac{1 - v^2}{2(1-x)^2} \right] \Psi_2(x) = 0. \quad (7)$$

Рассмотрим уравнение (7)

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{1}{2x} - \frac{5}{2(1-x)} \right) \frac{d}{dx} + \frac{\varepsilon - v^2 - 1}{2x} + \frac{\varepsilon - v^2 - 1}{2(1-x)} + \frac{1 - v^2}{2(1-x)^2} \right] \Psi_2(x) = 0.$$

Оно решается в гипергеометрических функциях. Для этого введем подстановку $\Psi_2(x) = x^a(1-x)^b F_2(x)$:

$$x(1-x) \frac{d^2 F_2}{dx^2} + \left[\frac{1}{2} + 2a - (2a + 2b + 3)x \right] \frac{dF_2}{dx} + \\ \left[\frac{\varepsilon}{2} - (a+b+1)^2 + \frac{a(2a-1)}{2x} - \frac{v^2 - (1+b)(1+2b)}{2(1-x)} \right] F_2 = 0.$$

При a, b , выбранных согласно

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

последнее уравнение упрощается

$$x(1-x) \frac{d^2 F_2}{dx^2} + \left[\frac{1}{2} + 2a - (2a + 2b + 3)x \right] \frac{dF_2}{dx} - \left[-\frac{\varepsilon}{2} + (a+b+1)^2 \right] F_2 = 0$$

и является уравнением гипергеометрического типа с параметрами

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

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

Пусть

$$\text{III.} \quad a = 0, \quad b = \frac{j-1}{2}, \quad \Psi_2^{\text{III}} = (1-x)^{(j-1)/2} \times \\ F\left(\frac{j+1-\sqrt{2\varepsilon}}{2}, \frac{j+1+\sqrt{2\varepsilon}}{2}, \frac{1}{2}, x\right);$$

условие квантования $\alpha' = -n$ дает

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

Пусть

$$\text{IV.} \quad a = \frac{1}{2}, \quad b = \frac{j-1}{2}, \quad \Psi_2^{\text{IV}} = \sqrt{x}(1-x)^{(j-1)/2} \times \\ F\left(\frac{j+2-\sqrt{2\varepsilon}}{2}, \frac{j+2+\sqrt{2\varepsilon}}{2}, \frac{3}{2}, x\right);$$

условие квантования $\alpha' = -n$ дает

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

Таким образом, на основе метода факторизации построены четыре решения, им отвечают спектры

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

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

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

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

Спектры I и II совпадают, аналогично совпадают спектры III и IV. Однако решения, соответствующие совпадающим спектрам разные, это означает, что имеет место вырождение.

По найденным четырём функциям $\Psi_1^{\text{I}}, \Psi_1^{\text{II}}, \Psi_2^{\text{III}}, \Psi_2^{\text{IV}}$ легко установить, пользуясь (3), явный вид сопутствующих им функций $\Psi_2^{\text{I}}, \Psi_2^{\text{II}}, \Psi_1^{\text{III}}, \Psi_1^{\text{IV}}$, которые также являются решениями уравнений 4-го порядка. Затем можно убедиться, вычисляя вронскиан для четверки решений $\Psi_1^{\text{I}}, \Psi_1^{\text{II}}, \Psi_1^{\text{III}}, \Psi_1^{\text{IV}}$, что они являются линейно независимыми, и, следовательно, образуют базис системы фундаментальных решений уравнений (4). Аналогично линейно независимыми являются и четыре решения $\Psi_2^{\text{I}}, \Psi_2^{\text{II}}, \Psi_2^{\text{III}}, \Psi_2^{\text{IV}}$ уравнения (5).

Таким образом, исследована квантово-механическая система трех зацепляющихся нерелятивистских радиальных уравнений Паули для частицы со спином 1, полученная после разделения переменных, в случае пространства постоянной положительной кривизны Римана. Найдены спектры энергии, в явном виде построены волновые функции.

Автор благодарна В. М. Редькову за советы и помощь в работе. Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф14Арм-021) в рамках сотрудничества между Беларусью и Арменией.

Литература

1. *Богуш А. А., Кисель В. В., Токаревская Н. Г., Редьков В. М.* // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 2002. № 2. С. 61–66.
2. *Bogush A. A., Kisel V. V., Tokarevskaya N. G., Red'kov V. M.* // Annales de la Fondation Louis de Broglie. 2007. Vol. 32, N 2–3. P. 355–381.
3. *Kisel V. V., Ovsyuk E. M., Red'kov V. M.* // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2010. Vol. 13, N 4. P. 352–367.
4. *Кисель В. В., Редьков В. М., Овсюк Е. М.* // Докл. НАН Беларусі. 2011. Т. 55, № 1. С. 50–55.
5. *Овсюк Е. М., Токаревская Н. Г.* // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 2012. № 1. С. 69–75.
6. *Овсюк Е. М., Токаревская Н. Г.* // Докл. НАН Беларусі. 2011. Т. 55, № 3. С. 43–48.
7. *Овсюк Е. М., Веко О. В., Казмерчук К. В., Шелест А. И.* // Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. 2013. Вип. 34. С. 154–160.
8. *Кисель В. В., Овсюк Е. М., Веко О. В., Редьков В. М.* // Науч.-тех. ведомости СПбГПУ. Сер. физ.-мат. науки. 2012. № 1 (141). С. 128–137.
9. *Овсюк Е. М., Кисель В. В., Редьков В. М.* // Весці БДПУ. Сер. 3. 2012. № 4 (74). С. 14–18.
10. *Овсюк Е. М., Веко О. В.* // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 2012. № 3. С. 69–76.
11. *Red'kov V. M., Ovsyuk E. M.* Quantum mechanics in spaces of constant curvature. New York: Nova Science Publishers, 2012.

E. M. OVSIYUK

e.ovsiyuk@mail.ru

PAULI EQUATION FOR A SPIN 1 PARTICLE IN THE SPHERICAL RIEMANN SPACE, EXACT SOLUTIONS

Summary

The system of nonrelativistic Pauli equations for a spin 1 particle is solved in the case of the Riemann space of constant positive curvature. The system of three interrelated radial equations is divided into two subsystems with the use of a space reflection operator: one and two equations, respectively. The first is solved in hypergeometric functions straightforwardly. The second subsystem gives two 4-order ordinary differential equations; they are solved with the use of the factorization method: energy spectra and wave functions are found.

ХИМИЯ

УДК 577.322.23

Д. О. ДОРМЕШКИН, А. В. СВИРИД, А. А. ГИЛЕП, член-корреспондент С. А. УСАНОВ

**ПЕПТИДНЫЙ ФАГОВЫЙ ДИСПЛЕЙ
В СКРИНИНГЕ ПЕПТИДОМИМЕТИКОВ ТРОМБОКСАН СИНТАЗЫ**

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск

Поступило 16.03.2015

Введение. Тромбоксан A_2 (TXA_2) – один из важнейших стимуляторов образования тромбоцитов и их агрегации, а также вазоконстрикции, играет критическую роль в развитии многих сердечно-сосудистых заболеваний, таких как, например, ишемическая болезнь сердца (ИБС), инфаркт миокарда, инсульт и атеросклероз. Кроме того, TXA_2 участвует в развитии аллергий и некоторых видов онкологических заболеваний [1–3].

Биосинтез TXA_2 осуществляется превращением арахидоновой кислоты в простагландин H_2 (PGH_2) с участием простагландина H_2 синтазы (чаще именуемой циклооксигеназой), который, в свою очередь, превращается в TXA_2 тромбоксан синтазой ($TXAS$, $CYP5A1$) [4].

Тромбоксан синтаза ((5Z,13E)-(15S)-9альфа,11альфа-эпидиокси-15-гидроксипроста-5,13-диеновая кислота тромбоксан A_2 -изомераза, EC 5.3.99.5) принадлежит к суперсемейству цитохромов P450, гемопротеидов, связанных с мембраной эндоплазматического ретикулума, и экспрессируется, в основном, в протромбоцитах, а также в стволовых гематопоетических клетках – предшественниках моноцитов, лейкоцитов и макрофагов [5].

В отличие от других микросомальных P450, которым требуется NADPH-цитохром P450 редуктаза в качестве донора электронов для активации молекулярного кислорода в монооксигеназной реакции, $TXAS$ катализирует реакцию изомеризации в отсутствие флавопротеида или другого белкового донора электронов, тем самым показывая принадлежность к семейству самодостаточных (self-sufficient) цитохромов P450 [6].

Примечательно, что помимо образования TXA_2 , тромбоксан синтаза способна катализировать реакцию превращения PGH_2 в 12-гидрокси-5,8,10-гептадекатриеновую кислоту (12-ННТ) и малоновый диальдегид (MDA) (рис. 1) [6]. При этом соотношение образующихся продуктов 12-ННТ/MDA и TXA_2 равно 1 : 1.

Следует отметить, что биологические функции MDA и 12-ННТ мало изучены, но известно, что MDA может формировать аддукты с аминокеттогруппами в составе белков или фосфолипидов; подобные аддукты детектируют в атеросклеротических бляшках в аорте [7]. Кроме того, MDA играет значительную роль в образовании важных эндогенных аддуктов с ДНК, которые могут вносить вклад в развитие генетических и онкологических заболеваний [8; 9].

Активность $TXAS$ *in vivo* находится под жестким контролем и регулируется на различных уровнях. Наиболее значимый механизм ее регуляции – это «суицидная» инактивация фермента, при котором тромбоксан синтаза подвергается быстрой и необратимой каталитической инактивации своим субстратом простагландином H_2 [10].

Недавно обнаружен альтернативный механизм контроля внутриклеточной активности – альтернативный сплайсинг транскрипта, содержащего ген *TBXAS1*. В некоторых клеточных линиях человека была обнаружена транскрипированная мРНК тромбоксан синтазы, не содержащая 12 экзон, кодирующий гем-связывающий домен белка. У кодируемого ей белка отсутствует каталитическая активность [11; 12].

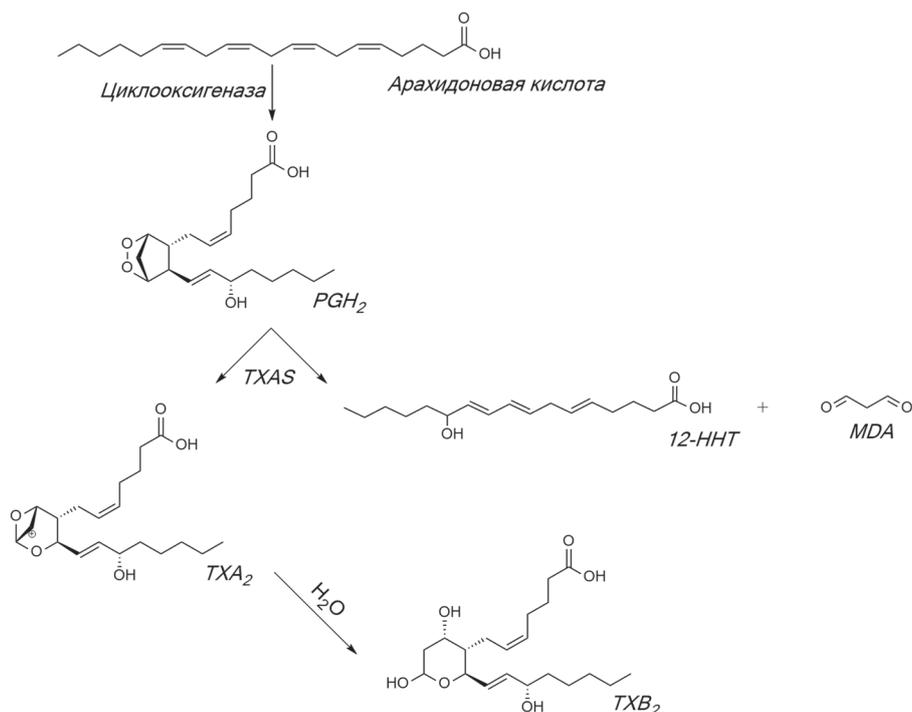


Рис. 1. Схема каталитических реакций, ведущих к образованию тромбоксанов и альтернативных продуктов

На данный момент отсутствуют данные о каких-либо аллостерических эффекторах активности тромбосан синтазы, а также о ее возможных белковых партнерах, ответственных как за регуляцию активности фермента, так и за перенос метастабильных продуктов реакции (TXA₂, 12-ННТ). Поскольку тромбосан синтаза играет важную роль в развитии целого ряда заболеваний человека, интерес к поиску и разработке ингибиторов и модуляторов ее активности растет. Существует два основных подхода к поиску такого рода соединений – рациональный дизайн на основе структурно-функциональных данных о биологическом объекте и скрининг комбинаторных библиотек различных соединений.

Метод фагового дисплея способен существенно облегчить поиск высоко аффинных молекул белковой или пептидной природы в комбинаторных библиотеках [13]. Суть метода фагового дисплея заключается в представлении на поверхности фаговых частиц рекомбинантных антител или пептидов, генетическая информация о которых закодирована в ДНК данной фаговой частицы [14].

Таким образом, вместо того, чтобы синтезировать и осуществлять скрининг различных вариантов соединений последовательно, появляется возможность анализировать одновременно пул фагов, содержащий до 10¹¹ фаговых частиц, которые могут быть сконструированы одновременно и каждая из которых несёт на своей поверхности свой пептид, отличный от других. Такие библиотеки позволяют легко отбирать фаговые частицы, на поверхности которых экспрессируется пептид с наибольшей аффинностью и специфичностью по отношению к интересующему исследователя объекту. После каждого раунда селекции библиотека обогащается специфическими последовательностями.

Пептидомиметики представляют собой соединения пептидной природы, которые способны имитировать природные пептиды или пространственные участки белковой молекулы и взаимодействовать с их биологической мишенью, вызывая аналогичный эффект [15].

Принцип поиска пептидомиметиков основан на том, что в ходе селекции пептиды, связывающиеся с белковой глобулой исключительно за счет гидрофильных взаимодействий, испытывают существенную конкуренцию со стороны молекул воды значительной концентрации, а значит обогащаться в пуле с течением времени будут преимущественно те пептиды, которые взаимодействуют с активным центром фермента или центрами аллостерической регуляции [16].

С целью обнаружения новых потенциальных механизмов регуляции тромбосан синтазы и получения специфических пептидов, способных модулировать ее активность, что в случае наличия консервативного участка фармакофора позволит идентифицировать возможных партнеров/регуляторов фермента белковой природы, в настоящей работе осуществлена гетерологическая экспрессия TXAS человека в клетках *E. coli* и осуществлен поиск пептидомиметиков с помощью пептидной фаговой библиотеки.

Материалы и методы исследования. В работе использовались следующие реактивы: Трис(гидроксиметил)аминометан (Трис), PEG8000, БСА, глицин и этилен-диамино-тетраацетат натрия (Na-ЭДТА) (Sigma, США); агароза, изопропил-β-D-тиогалактопиранозид (ИПТГ) и β-меркаптоэтанол (GibcoBRL, США), фенил-метилсульфонил фторид (ФМСФ), кумасси бриллиантовый голубой R-250 (Sigma, США); Ni-NTA-Agarose (Qiagen, США); Vacto-Tryptone, Vacto-Peptide и Vacto-Yeast экстракт (DifcoLaboratories, США); Bio-Gel НТР (Bio-Rad, США), Tween20 (USB, США), кетоконазол (Sigma, США).

Экспрессия, выделение и очистка рекомбинантной TXAS. Экспрессионный вектор pCWori+_{TXAS}_HT содержит транскрированную кДНК TXAS. Делеция осуществлена с 1 по 31 аминокислоту с включением в N-концевую последовательность МАККТ фрагмента; такая стратегия позволяет получить наибольший выход мембран-связанного цитохрома P450 в растворимой форме практически без потери его функциональной активности [17]. В C-концевую последовательность был включен полигистидиновый фрагмент (ННННН), что позволяет использовать для выделения и очистки рекомбинантного белка металл-аффинную хроматографию.

Компетентные клетки *E. coli* BL21(DE3) были котрансформированы несущей резистентность к канамицину плазмидой для коэкспрессии молекулярных шаперонов под контролем *Ara* промотора. Колонии клеток изолировали на чашках с агаризованной LB средой, содержащей как ампициллин, так и канамицин.

Бактерии растили на ТВ среде в термостатируемом шейкере при 37 °С и 180 об/мин. Через 8 ч индуцировали экспрессию ИПТГ и арабинозой с добавлением предшественника синтеза гема-δ-аминолевулиновой кислоты. Экспрессия осуществлялась 48 ч при температуре 22 °С и перемешивании 140 об/мин.

Клетки осаждали центрифугированием при 3000 об/мин в течение 30 мин и ресуспендировали в буфере А: 50 мМ Трис-НСl буфере (pH 7,4), содержащем 0,3 М NaCl, 20 %-ный глицерин и 0,5 мМ ФМСФ. Все последующие стадии выделения и очистки TXAS осуществлялись при 4 °С.

После разрушения бактериальных клеток к суспензии добавляли неионогенный детергент Emulgen 913 до конечной концентрации 1 %. Суспензию перемешивали в течение 1 ч, затем центрифугировали при 18500 об/мин в течение 1 ч. Супернатант предварительно наносили на колонку с DEAE-целлюлозой (2,5 × 5,0 см) для избавления от примесей, которые не удаляются при металл-аффинной хроматографии, элюат затем наносился на колонку с Ni-NTA агарозой (1,5 × 10 см). Колонку промывали 10 объемами буфера А, содержащего 5 мМ имидазол. TXAS элюировали с колонки буфером А, содержащим 250 мМ имидазол. Окрашенные фракции собирали и наносили на колонку с гидроксиапатитом (1,5 × 5,0 см). Колонка промывалась десятью объемами 50 мМ Трис-НСl буфера (pH 7,4), содержавшего 0,3 М NaCl и 20 %-ный глицерин. Белок элюировали с колонки повышением концентрации калий-фосфатного буфера до 500 мМ. Собранные фракции препарата хранили при -70 °С.

Уровень экспрессии рекомбинантной TXAS и чистоту белкового препарата оценивали с помощью ДДС-ПААГ электрофореза, а соответствие молекулярной массы ожидаемой с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии (Microflex LRF Bruker).

Аффинное обогащение пептидной библиотеки. В качестве пептидной библиотеки использовалась библиотека Ph.D.TM-12 (NEB, США). Она представляет собой комбинаторную библиотеку 12-мерных пептидов, слитых с N-концевым участком поверхностного белка рIII капсида нитчатого бактериофага M13. Разнообразие библиотеки составляет 10⁹ независимых аминокислотных последовательностей.

Процесс селекции фаготопов (пептидов, экспонированных на фаговых частицах) называется биопэннингом и заключается в проведении нескольких циклов инкубации библиотеки с имму-

билизованной мишенью, отмывке не связавшихся и элюировании связавшихся фагов. В каждом последующем раунде используются фаговые клоны, связавшиеся в предыдущем эксперименте с целевым белком, тем самым пул обогащается вирионами, содержащими встройки, специфически взаимодействующие с мишенью [18].

Рекомбинантную TXAS иммобилизовали на 96-луночном планшете (Greiner Bio-One GmbH, Германия) методом пассивной адсорбции при 4 °С в течение 12 ч. После промывки стандартным TBSB буфером, содержащим 50 мМ Tris-HCl (pH 7,5), 150 мМ NaCl и 0,1 % Tween20 для исключения неспецифического связывания пептидов с полистирольной поверхностью планшета осуществлялось блокирование. Потенциальные не связанные с целью эксперимента сайты связывания блокировались раствором (5 мг/мл) бычьего сывороточного альбумина (БСА) в первом раунде или 1 %-ным раствором кислотного гидролизата казеина в двух последующих. БСА в виду высокой связывающей способности по отношению к веществам пептидной природы необходим для удаления низко специфичных по отношению к целевому белку фаготопов. Кислотный гидролизат казеина имеет значительное разнообразие потенциальных сайтов связывания пептидов и в виду отсутствия стерических затруднений хорошо подходит для удаления низко специфичных пептидов. Смена блокирующего агента в последующих раундах проводилась с целью недопущения селекции БСА-специфических пептидов в общем пуле.

Иммобилизованный белок инкубировался с фаговой библиотекой, представленной в концентрации, обеспечивающей десятикратное перекрытие ее разнообразия. Несвязавшиеся фаговые частицы удаляли десятикратной промывкой TBSB буфером с увеличивающейся от первого к последнему раунду концентрацией детергента Tween20 (0,5–2 %). Элюцию аффинных фаговых частиц проводили 0,2 М раствором глицина (pH 2,2), что обеспечивало разрушение нековалентных взаимодействий в системе пептид–белок и освобождение фагов, несущих аффинные пептидные молекулы. Фаги, содержащиеся в элюате, амплифицировали инфицированием чувствительного штамма *E. coli* ER2738 и использовали для следующего раунда селекции.

Результаты и их обсуждение. Важнейшим условием для идентификации пептидомиметиков, содержащих последовательности, которые могут быть представлены у потенциальных партнеров TXAS, является разработка технологии получения гемопротеида в нативной форме с чистотой не менее 99 %.

Выделение и очистка TXAS человека. Для получения достаточного количества рекомбинантного белка использовалась гетерологическая экспрессия TXAS в клетках *E. coli*, так как эта система применялась эффективно нами ранее для получения каталитически активных форм многочисленных цитохромов P450 человека.

Препарат белка массой 57,691 кДа (по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии) был получен в гомогенном состоянии без следов протеолитической деградации (рис. 2). Данные масс-спектрометрии пептидов, полученных в результате трипсинолиза белкового препарата, подтвердили получение целевого фермента. Покрытие последовательности белка триптическими пептидами с определенной массой составило 61,4 %.

Соотношение 418/280 нм в абсолютном спектре поглощения, которое характеризует соотношение между концентрацией общей белковой фракции и концентрацией TXAS, составляет 1,15. Комбинация этих данных показывает, что чистота белкового препарата составляет более 95 %. СО-спектр восстановленной дитионитом TXAS имеет основной пик на 450 нм и незначительный пик на 420 нм (рис. 3), аналогичный СО-спектр характерен и для выделенной из тромбоцитов TXAS [19]. Хотя TXAS не имеет монооксигеназной активности и не требует присутствия NADPH-цитохром P450 редуктазы для транспорта электронов, необходимых для активации молекулярного кислорода, она имеет спектральные характеристики, подтверждающие ее принадлежность к семейству цитохрома P450.

Цитохромы P450 при взаимодействии с низкомолекулярными лигандами демонстрируют два основных типа спектральных изменений, которые отражают изменение состояния атома железа гема [20]. Если лиганд посредством атома азота взаимодействует по 6-ому координационному положению непосредственно с атомом железа гема цитохрома P450, то наблюдается так называемый II-тип спектрального ответа (с максимумом на 425–435 нм и минимумом на 390–410 нм).

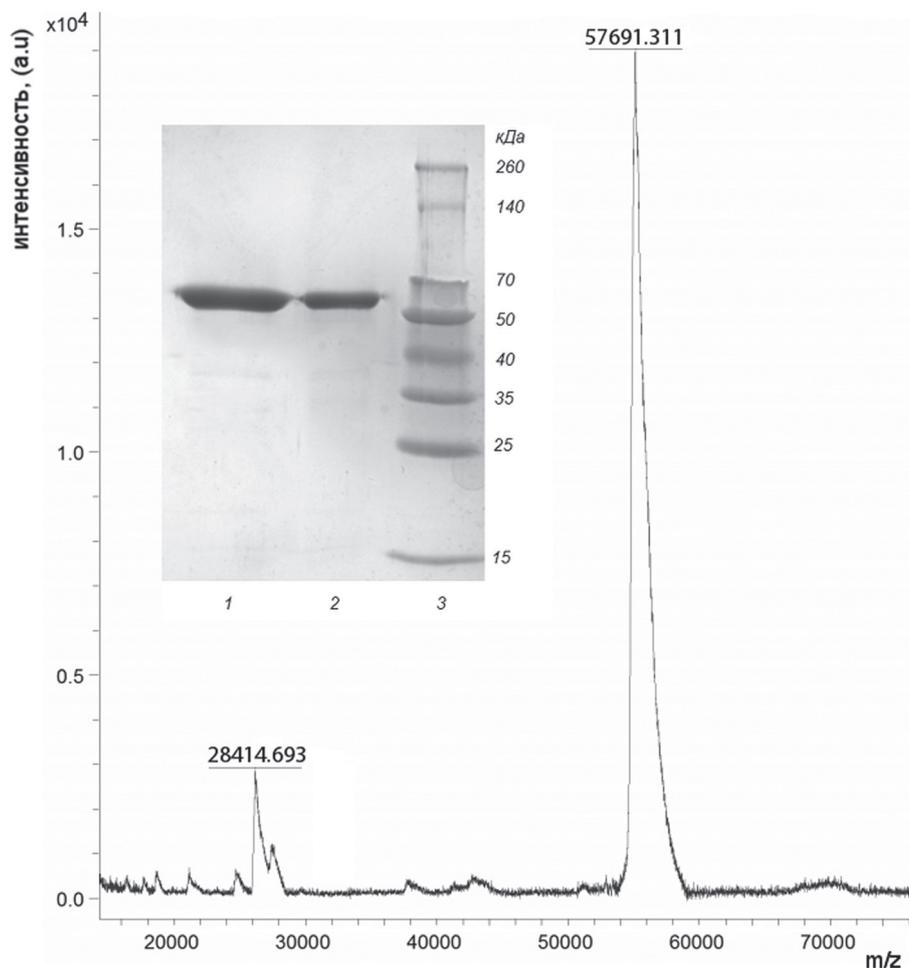


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр полученного белкового препарата TXAS. В верхнем левом углу – результат ДДС-ПААГ электрофореза TXAS в 12 %-ном геле (1 – 2 мкг TXAS после элюции после элюции с ГАП, 2 – 1 мкг TXAS после элюции с ГАП, 3 – стандарт молекулярных масс Pierce (#26623))

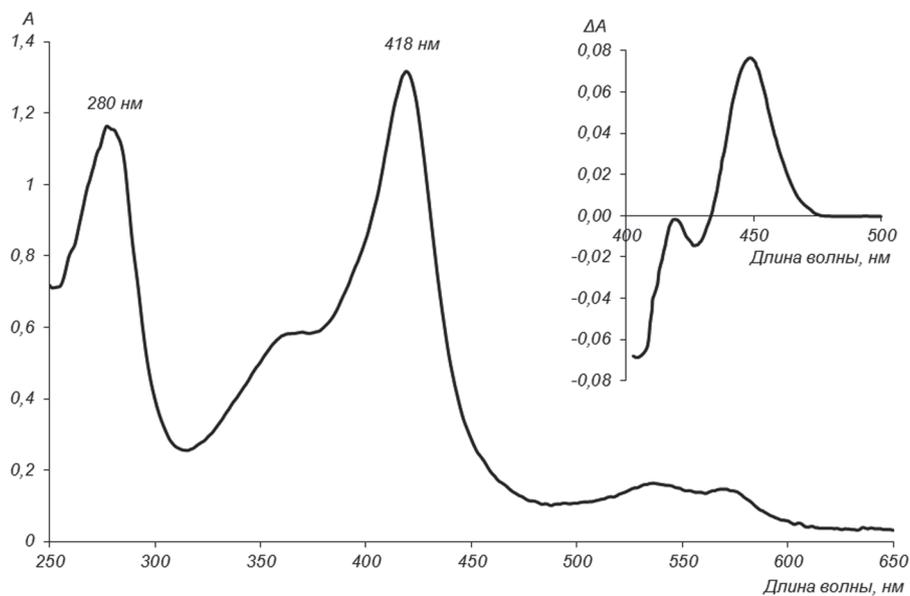


Рис. 3. Спектр поглощения препарата TXAS в буферном растворе: 500 мМ калий-фосфатный буфер (pH 7,4), 0,3 М NaCl, 20 %-ный глицерин и 0,2 мМ β-меркаптоэтанол. В верхнем правом углу приведен CO-разностный спектр восстановленной дитионитом натрия формы TXAS в присутствии насыщающей концентрации CO

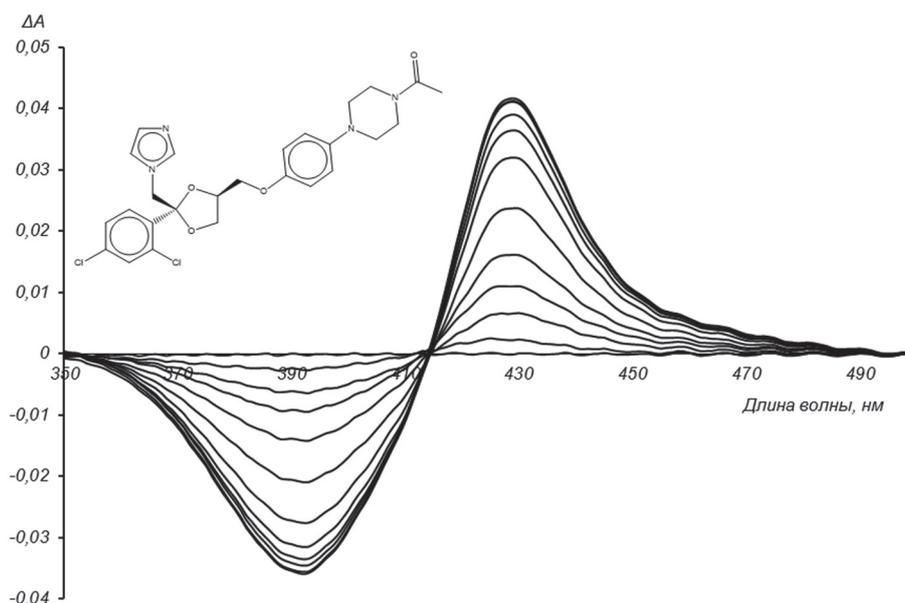


Рис. 4. Дифференциальный спектр, полученный путем титрования TXAS кетоконазолом

Данный тип (рис. 4) наблюдается при взаимодействии TXAS с некоторыми азотсодержащими гетероциклическими соединениями – азолами. Таким образом, с учетом характеристических спектральных параметров и результатов титрования TXAS кетоконазолом можно с уверенностью заключить, что полученный нами препарат рекомбинантной TXAS соответствует природному аналогу.

Идентификация пептидомиметиков. Для идентификации пептидомиметиков, характеризующих элементы возможного партнера TXAS, проводили четыре раунда аффинного обогащения исходной фаговой библиотеки пептидами, обладающими наибольшим сродством к целевому белку. В качестве исходной библиотеки для второго и последующего раундов использовался амплифицированный элюат фагов предыдущего раунда.

В ходе биоэнринга обогащение фаговой библиотеки специфичными к целевому белку клонами контролировалось вычислением отношения титра фагов, которые инкубируются с мишенью к титру фагов, элюированных после селекции (таблица).

Обогащение фаговой библиотеки после каждого раунда селекции

Раунд	Фаговая библиотека (БОЕ/мл)	Элюат фагов (БОЕ/мл)	Обогащение
1	$6,2 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^8$
2	$4,6 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$
3	$5,2 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^2$
4	$6,0 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^9$	26

После четвертого раунда селекции, когда обогащение библиотеки практически прекратилось, для установления консенсусных последовательностей было отобрано для секвенирования по Сэнгеру 20 фаговых клонов.

Выравнивание их нуклеотидных последовательностей показало наличие превалирующего пептида в общем пуле с аминокислотной последовательностью SGVYKVLVDWQHGGF. Данная последовательность была проанализирована с помощью базы данных SAROTUP [21]. Этот веб-сервис представляет собой аннотированную базу аминокислотных последовательностей идентифицированных пептидомиметиков, а также пептидов, взаимодействующих с компонентами системы скрининга (пептиды, связывающие БСА, полистерин) и способных давать ложноположительные результаты. Анализ показал наибольшую идентичность (60 %) с пептидомиметиком тромбопоэтина, полученного в ходе работы по поиску агонистов тромбопоэтинового рецептора

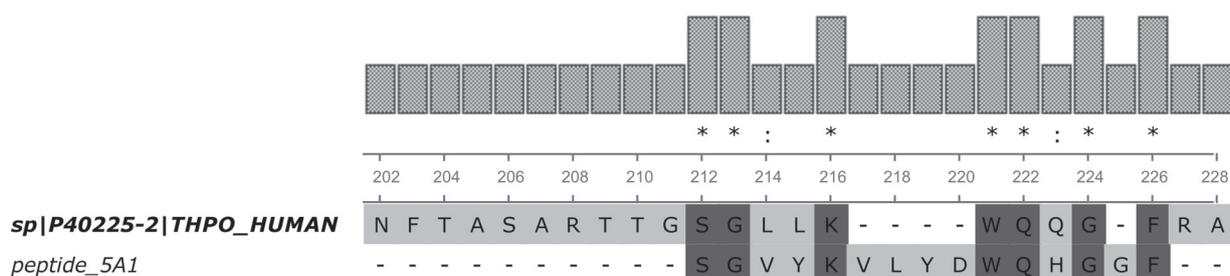


Рис. 5. Результаты попарного выравнивания аминокислотных последовательностей полученного пептида и тромбопоэтина человека (схема ClustalW, матрица BLOSSUM62)

пептидной природы [22]. Попарное аминокислотное выравнивание последовательности полученного пептида с аминокислотной последовательностью тромбопоэтина человека по схеме ClustalW показало высокую степень сродства к аминокислотному участку с 212 по 226 аминокислоту (рис. 5).

Данный результат указывает на возможное взаимодействие двух белков и потенциальное участие тромбопоэтина и модулирования активности тромбоксан-синтазы, что может быть объяснено тем, что тромбопоэтин обладает нехарактерным для цитокинов механизмом обратной связи – связываясь с рецептором он разрушается, т. е. изменение концентрации тромбоцитов в крови напрямую влияет на уровень гормона. Таким образом, при низком уровне тромбоцитов недифференцированные мегакарициты подвергаются усиленному воздействию на них со стороны тромбопоэтина, что ускоряет их созревание, с другой же стороны, в обратной ситуации наблюдается сниженная доступность гормона для большого количества тромбоцитов [23].

Возможный механизм взаимодействия тромбопоэтина и тромбоксан-синтазы может заключаться как в проникновении в клетку специфических пептидов из состава тромбопоэтина при его протеолизе, либо же при повышенной концентрации тромбопоэтина происходит эндоцитоз гормон-рецепторного комплекса и в конечном итоге последующая его деградация в лизосомах (что характерно для некоторых гормонов пептидной природы). Тем не менее, это не исключает возможности взаимодействия комплекса с немембранным доменом тромбоксан синтазы.

Таким образом, в настоящей работе впервые получено экспериментальное доказательство возможного взаимодействия в организме человека тромбопоэтина и тромбоксан-синтазы, что открывает новые механизмы регуляции тромбоксан-синтазы.

Заключение. В настоящей работе проведена гетерологическая экспрессия тромбоксан синтазы человека в клетках *E. coli*. Рекombинантный гемопротеин выделен в гомогенном состоянии и характеризуется молекулярной массой, соответствующей ожидаемой. Абсолютный спектр карбонильного комплекса восстановленной рекомбинантной тромбоксан синтазы соответствует аналогичному СО-спектру нативного фермента, выделенного из тромбоцитов, что позволяет сделать вывод об идентичности полученного рекомбинантного и нативного препаратов тромбоксан синтазы человека.

С помощью фаговой библиотеки рандомизированных додекапептидов произведен поиск пептидомиметиков потенциальных партнеров тромбоксан синтазы. Идентифицирован пептид с аминокислотной последовательностью SGVYKVLVDWQHGGF, который обладает высоким сродством к белку. Высокое сходство его последовательности к пептидомиметику тромбопоэтина позволяет предположить роль этого гормона в регуляции активности тромбоксан синтазы.

Литература

1. Dogne J. M., Hanson J., de Leval X. et al. // Current Pharmaceutical Design. 2006. N 12. P. 903–923.
2. Nakahata N. // Pharmacological Therapy. 2008. N 118. P. 18–35.
3. Yuhki K., Kojima F., Kashiwagi H. et al. // Pharmacological Therapy. 2011. N 129. P. 195–205.
4. Nelson D. R., Kamataki T., Waxman D. J. et al. // DNA and Cell Biology. 1993. N 12. P. 1–51.
5. Ullrich V., Nusing R. // Stroke. 1990. N 21. P. 134–138.
6. Haurand M., Ullrich V. // J. of Biological Chemistry. 1985. N 260. P. 15059–15067.

7. *Uchida K.* // Trends in Cardiovascular Medicine. 1999. N 9. P. 109–113.
8. *Chaudhary A. K., Nokubo M., Reddy G. R.* et al. // Science. 1994. N 265. P. 1580–1582.
9. *Otteneider M. B., Knutson C. G., Daniels J. S.* et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2006. N 103. P. 6665–6669.
10. *Jones D. A., Fitzpatrick F. A.* // J. of Biological Chemistry. 1991. N 34. P. 23510–23514.
11. *Wang L. H., Tazawa R., Lang A. Q., Wu K. K.* // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1994. N 315. P. 273–278.
12. *Xia Z., Shen R. F., Baek S. J., Tai H. H.* // Biochemical J. 1993. N 295. P. 457–461.
13. *Bradbury A. R.* et al. // Nature Biotechnology. 2011. N 29. P. 245–254.
14. *Carmen S., Jermutus L.* // Briefings in Functional Genomics and Proteomics. 2002. N 1. P. 189–203.
15. *Yang C., Yang S., Qu S.* // J. of Tongji Medical University. 2001. N 21. P. 134–137.
16. *Luck K., Trave G.* // Bioinformatics. 2011. N 27. P. 899–902.
17. *Hsu P. Y.* et al. // J. of Biological Chemistry. 1999. N 274. P. 762–769.
18. Ph. D. Phage Display Libraries. Instructional manual. New England BioLabs Inc. – 44 p.
19. *Hecker M., Haurand M., Ullrich V.* et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1987. N 254. P. 124–135.
20. *Ortiz de Montellano P. R., De Voss J. J.* Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry. 3rd ed. New York: Kluwer, 2005.
21. *Huang J.* et al. // J. of Biomedicine and Biotechnology. 2010. P. 101932.
22. *Cwirla S. E.* et al. // Science. 1997. N 276. P. 1696–1699.
23. *Kaushansky K.* // New England J. of Medicine. 2006. N 354. P. 2034–2045.

D. O. DORMESHKIN, A. V. SVIRID, A. A. GILEP, S. A. USANOV

Dormeshkin@gmail.com

SCREENING OF THROMBOXANE SYNTHASE PEPTIDOMIMETICS BY PEPTIDE PHAGE DISPLAY

Summary

In order to identify potential inhibitors and modulators of thromboxane synthase, its molecular cloning, heterologous expression, isolation, and purification have been carried out. The recombinant protein is isolated in the homogenous state and possesses the functional activity. Peptide with an amino acids sequence SGVYKVLVDWQHGGF is identified using the random dodecapeptides phage library. It is revealed that this peptide has a great similarity to thrombopoietin peptidomimetic. This allows one to suppose the role of this hormone in the thromboxane synthase regulation.

УДК 678.643.42.5:667.6.620.18

В. Д. КОШЕВАР

АНОМАЛИИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ

(Представлено академиком В. С. Комаровым)

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

Поступило 28.01.2015

Введение. В разбавленных смешанных дисперсиях полимеров и минеральных порошков гетероадагуляция коллоидных частиц латексов на более крупных частицах минералов сопровождалась в зависимости от рН среды, природы и концентрации дисперсной фазы (ДФ), электрокинетического потенциала систем как повышением, так и снижением агрегативной и седиментационной устойчивости [1; 2]. Известно также, что взаимодействие и седиментация разнородных частиц ДФ в таких системах зависит в определенной степени от участия их в броуновском движении, так как глобулы латекса и частицы некоторых оксидов металлов, например, TiO_2 имеют коллоидные размеры ($<0,5$ мкм) и подвержены воздействию тепловых колебаний атомов или молекул дисперсионной среды.

Устойчивость подобного типа концентрированных систем из-за образования контактов между частицами, сила взаимодействия в которых часто превышает энергию тепловых колебаний, определяется суммарной энергией оказываемых на систему механических воздействий и тепловых колебаний частиц. В связи с этим исследование вида и интенсивности механических деформаций, вызывающих определенные изменения в строении структурного каркаса, приобретает важное значение не только с фундаментальной, но и прикладной точки зрения, так как позволяет установить оптимальные условия их изготовления, транспортирования и нанесения на различные поверхности. Однако несмотря на широкое применение таких материалов в практике, очень малое внимание уделялось систематическому анализу их реологического поведения в статических и динамических условиях [3].

Еще один весьма важный факт стимулирует проявление научного интереса к смешанным концентрированным дисперсиям полимеров и минеральных порошков. Проблема состоит в том, что теория течения структурированных и твердообразных систем, развитая Г. М. Бертеневым и А. В. Ермиловой на основе представлений Я. А. Френкеля, позволяет производить теоретические расчеты на основании уравнений, выведенных лишь для полных реологических кривых. К сожалению, по не установленной пока причине для смешанных дисперсий лиофобных (органических) и лиофильных (минеральных) веществ в настоящее время такие кривые до сих пор не получены.

Цель работы – исследовать реологическое поведение смешанных концентрированных дисперсий органических полимеров и минеральных порошков в зависимости от химической природы их поверхности, формы частиц и объемной концентрации ДФ.

Материалы и методы исследования. В работе были использованы наиболее широко применяемые как при изучении модельных дисперсных систем, так и при создании материалов технического назначения минеральные порошки: диоксид титана рутильной модификации марки Crimea CR-02 (ТУ У 24.1-05762329-001–2003); каолин марки П-2 (ТУ ГОСТ 21285–75); микрокальцит марки Микарб 05-96 серии Стандарт (ТУ 5716-003-40705684).

Выбранные порошки также имеют различную химию поверхности: для каолина характерно преобладание кислотных центров, микрокальцит является основанием, TiO_2 – амфотерным соединением. При исследовании применяли промышленные латексы: акриловый (АК) марки Finn-

disp RSD 20 (Forcit, Финляндия), стирол-бутадиеновый (СБ) Lipaton SB 5521 (Polymer Latex). Свойства всех используемых материалов описаны в [1; 2].

Концентрированные смешанные суспензии органических полимеров и минеральных порошков получали следующим образом. К навескам порошков прибавляли фиксируемый объем дисперсионной среды и перетирали их в агатовой ступке с получением пасты. Пасту помещали в емкость лабораторной установки ЛДУ ЗМПР, оборудованной смесителем в виде диссольвера, и диспергировали в течение 30 мин при скорости 700 об/мин до получения однородной массы. Затем вводили остальной расчетный объем водной дисперсии полимера и перемешивали еще 5 мин при 500 об/мин. Полученные таким образом суспензии выдерживали в течение суток для достижения равновесного состояния, а затем за час перед реологическими измерениями снова перемешивали в течение 5 мин при 300 об/мин. Суспензии во всех случаях имели заданное значение pH, равное 9,5.

Динамическую (эффективную) вязкость систем определяли при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ на реометре Physika MCR 101 с воздушными подшипниками (Anton Paar, Австрия) и программным обеспечением Rheoplus при использовании системы пластина–пластина с зазором между пластинами 0,05 мм.

Измерение производили в стационарном режиме в области скоростей деформации сдвига $0,1\text{--}300\text{ c}^{-1}$, охватывающей диапазоны гидродинамического воздействия, испытываемого системами при хранении (гравитационные силы), транспортировке $(0,1\text{--}5,0)\text{ c}^{-1}$, перемешивании в ламинарном режиме $(10\text{--}300)\text{ c}^{-1}$. Экспериментальным путем были получены кривые вязкости $\eta_{\text{эфф}} = f(D_r)$ и течения $D_r = f(P)$, где D_r – скорость деформации, c^{-1} ; P – напряжение сдвига, Па; $\eta_{\text{эфф}}$ – эффективная вязкость, Па · с. При этом соблюдали стационарный режим в диапазоне установившихся скоростей сдвига. Использовали методику при $D_r = \text{const}$ (деформирование в каждом опыте с заданной D_r , поддерживаемой для всего данного опыта постоянной: равновесные условия стационарного потока).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены реологические кривые течения для индивидуальных дисперсий полимеров с различным содержанием ДФ.

Неразбавленные промышленные дисперсии полимеров (синтетические латексы) обоих видов (рис. 1, кривая 3) представляют собой вязко-пластичные системы с условными статическими пределами текучести ($P_{\text{к1}}$) равными 23 и 2,4 Па соответственно для АК и СБ. Разбавление особенно существенно сказывается на реологическом поведении АК. Так, при концентрации дисперсии латекса 24 об. % (такое количество данного пленкообразователя рекомендуется применять обычно для получения воднодисперсионных материалов) $P_{\text{к1}}$ падает более, чем на порядок. Реологическое поведение таких двукратно разбавленных дисперсий АК по характеру становится близким к поведению ньютоновских жидкостей. Пленкообразующие системы такой концентрации применяли в дальнейших исследованиях, так как можно полагать, что взаимодействие между собой глобул латекса не вносит заметного вклада в процесс структурообразования в смешанных дисперсиях и их реологическое поведение будет в основном определяться образованием контактов между минеральными частицами и минеральными частицами и глобулами полимера.

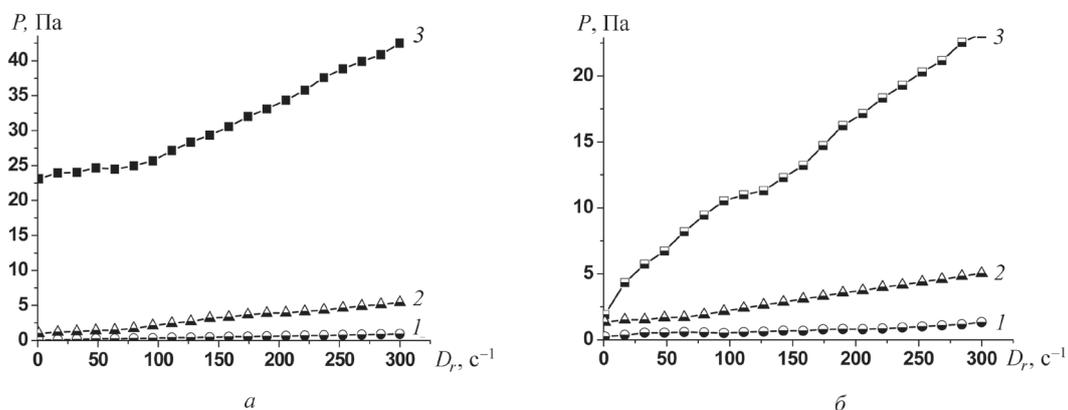


Рис. 1. Реологические кривые индивидуальных дисперсии АК (а) и СБ (б) с различной концентрацией полимера, об. %: 1 – 24; 2 – 41; 3 – 49

На рис. 2 приведены кривые зависимости эффективной вязкости смешанных дисперсий от скорости сдвига и объемной доли минеральной фазы. Для них характерно значительное падение $\eta_{\text{эфф}}$ уже на начальных участках деформирования (при относительно малых D_r), что вызвано разрывом на начальной стадии менее прочных контактов между частицами в композитных агрегатах и ориентацией частично разрушенных агрегатов в направлении сдвига, а затем и более прочных. Такой вид кривых характерен для твердообразных коллоидных систем. При этом чем выше степень наполнения, тем больше крутизна данных кривых, что может свидетельствовать об увеличении энергии межчастичного взаимодействия в образующейся структуре и числа контактов с ростом концентрации порошков, а также снижением толщины прослоек дисперсионной среды. Эффективная вязкость смешанных дисперсий существенно зависит от химической природы, формы и размеров минеральных частиц и от химической природы латекса. Так, для наиболее концентрированных систем (7–11 об. % минеральной ДФ) эффективная вязкость в выбран-

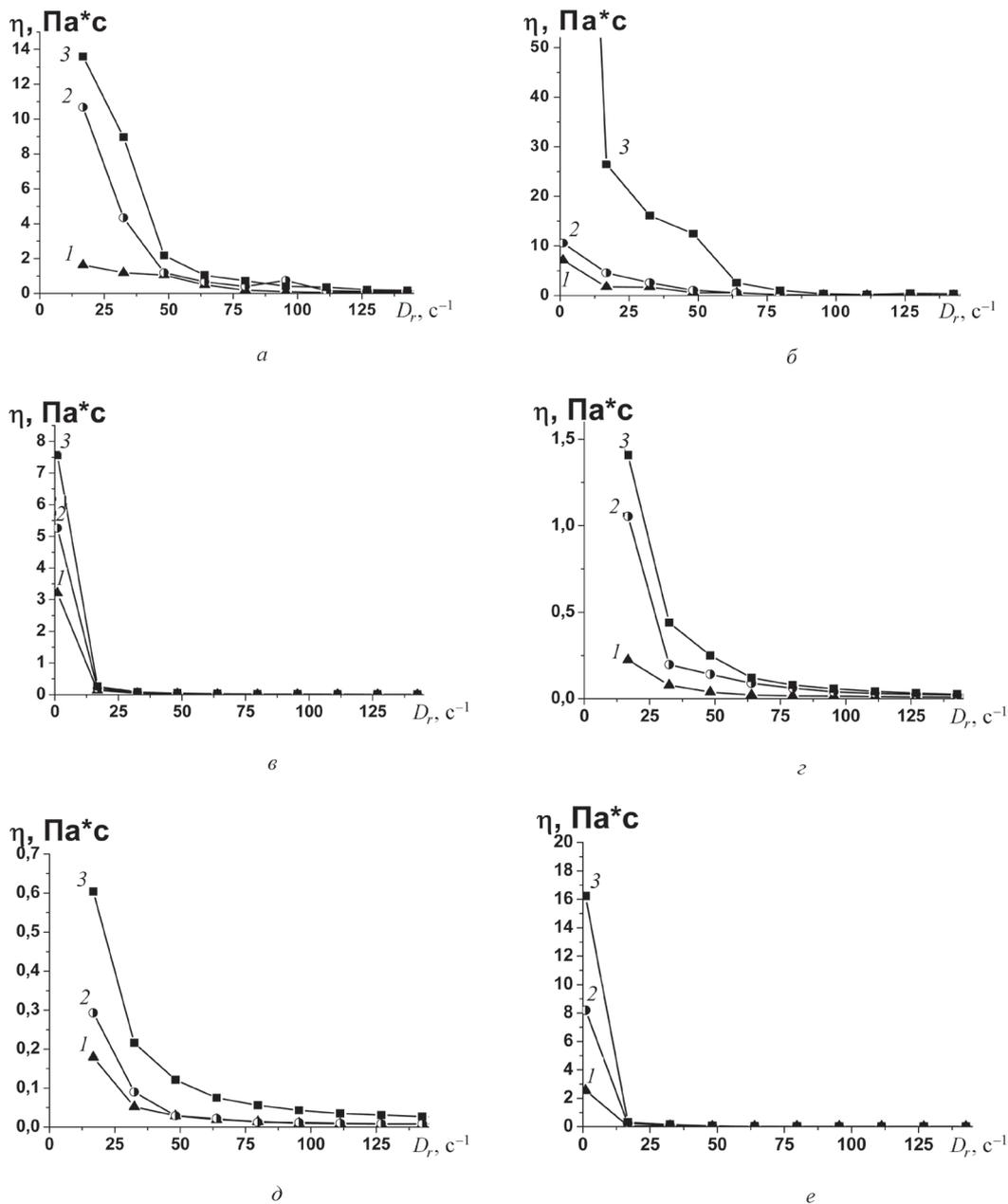


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{\text{эфф}}$) от скорости деформации (D_r) смешанных дисперсий АК-каолин (а), СБ-каолин (б), АК-TiO₂ (в), СБ-TiO₂ (г), АК-микрокальцит (д), СБ-микрокальцит (е) и концентрации порошков, об. %: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 11

ном сдвиговом режиме изменялась следующим образом: для систем АК–микрокальцит (от 0,6 до 0,05 Па · с); АК–TiO₂ (от 8,5 до 0,1 Па · с); АК–каолин (от 14 до 0,1 Па · с); СБ–кальцит (от 16 до 0,1 Па · с); СБ–TiO₂ (от 1,4 до 0,3 Па · с); СБ–каолин (от 210 до 0,1 Па · с). Обращает на себя внимание существенная зависимость от химической природы минеральных и латексных частиц условной вязкости практически неразрушенной структуры η'_0 (разница в величине η'_0 достигает почти трех порядков) и в то же время близость значений η_{\max} (условная вязкость практически разрушенной структуры).

Учитывая тот факт, что условное значение (η_0) двукратно разбавленных индивидуальных дисперсий полимеров АК и СБ (24 об. % полимера, рис. 1) находится на уровне 0,25 Па · с, то можно полагать, что прочность образующейся коагуляционной структуры в смешанных дисперсиях будет определяться в основном взаимодействием между собой минеральных и минерал-полимерных (композитных) частиц.

Наиболее высокой структурирующей способностью из исследуемых минеральных порошков обладает каолин. Так, деформирование системы СБ–каолин, включающей 11 об. % минерала, при-

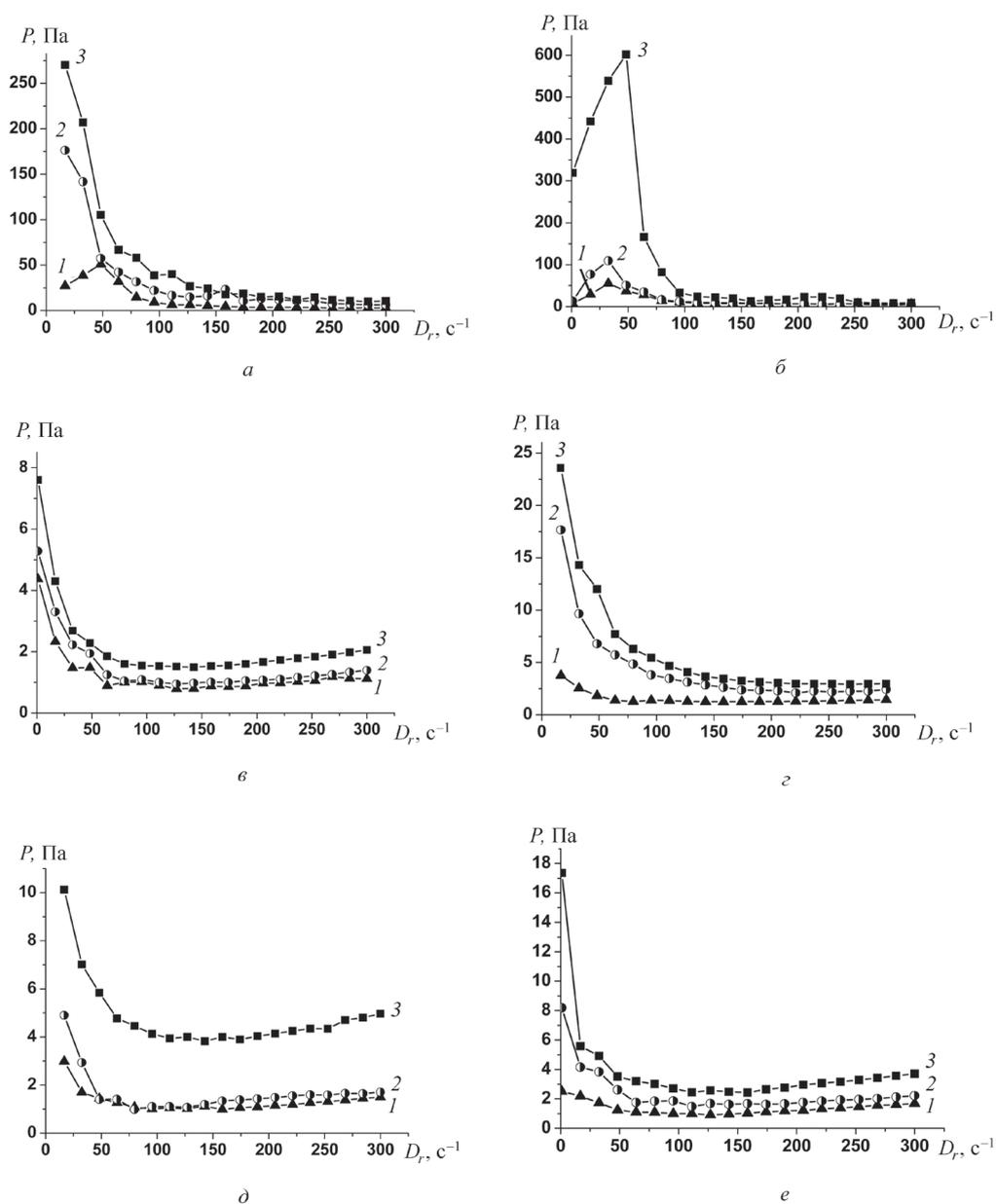


Рис. 3. Реологические кривые смешанных дисперсий АК–каолин (а), СБ–каолин (б), АК–TiO₂ (в), СБ–TiO₂ (г), АК–микрокальцит (д), СБ–микрокальцит (е) с различной концентрацией порошков, об. %: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 11

водит к снижению эффективной вязкости более, чем на три порядка. Причиной такого высокого структурирующего действия этого минерала является анизометричная форма его первичных частиц и наиболее низкий из всех порошков заряд поверхности при данном рН, равном 9,5 [1].

Установлено, что зависимость P от D_r для всех исследуемых систем носит аномальный характер (рис. 3, *a–в*). Он проявляется в наличии резкого спада напряжения сдвига (P) при относительно низких D_r и его незначительное увеличение в широком интервале дальнейшего роста скорости деформации. Особенно это четко просматривается для системы СБ–каолин (рис. 4, *б*). Так при соотношении Ж/Т (жидкость/твердое) в диапазоне 0,7–1,2 и при критической D_{rc} , равной 50 с^{-1} , наблюдается аномальное падение P почти до нулевого уровня. Такое течение абсолютно различающихся по своему составу концентрированных систем впервые было обнаружено и объяснено В. П. Павловым и Г. В. Виноградовым [4]. В частности, ими указывалось на то, что при увеличении $D_r > D_{rc}$ напряжение сдвига значительно меньше P_c , соответствующего этой критической точке. Этот резкий спад напряжения сдвига в потоке при $D_r = D_{rc}$ обусловлен в деформируемой системе образованием двух локальных объемов структур, ограниченных поверхностью скольжения, которые возникают при разрыве сплошности концентрированной дисперсной системы.

Полученная нами зависимость на рисунках 3, *a, б, в* является подтверждением того, что этот разрыв может произойти в любых сильно вязких средах при условии превышения скорости роста P над скоростью их релаксации. Отличие высоконаполненных структурированных систем от истинных жидкостей, например, с очень малым периодом релаксации (10^{-5} – 10^{-11}) с состоит в том, что вследствие больших периодов релаксации (десятки секунд и выше) разрыв сплошности может произойти даже при очень низких D_r . Это объясняет также тот факт, что для исследуемых здесь систем (кроме СБ–каолин) в выбранном диапазоне деформирования не удалось зафиксировать начальный участок реологических кривых, отображающий вначале некоторый рост P с увеличением D_r до D_{rc} , что наблюдается для некоторых классических упруго-вязких систем.

Разрыв сплошности в исследуемых системах реализуется, по-видимому, по имеющимся дефектам в виде относительно крупных неоднородностей (скопление минеральных частиц с локализацией вблизи них глобул полимера). Такие неоднородности могут возникнуть в ходе приготовления наполненных водно-дисперсионных композиций, включающих такие образования. По мере оседания их под действием сил тяжести может происходить деформация структурной сетки и ее уплотнение [5].

Наблюдаемое для данных систем после спада либо полное прекращение роста P , либо незначительное его увеличение с ростом скорости деформации объясняется, по-видимому, тем, что при возникновении разрыва сплошности сдвиг не распространяется от поверхности разрыва на весь объем смеси, а локализуется только в области трещины. Характерные последствия разрыва сплошности в подобных концентрированных системах проявляются в полной или частичной потере их способности к тиксотропному залечиванию (восстановлению) структуры в зоне разрыва.

Появление разрыва сплошности внутри упруго- или вязко-пластичных систем данного вида приводит к важным следствиям:

а) для таких систем не может быть достигнуто предельное (изотропное) разрушение структуры и поэтому невозможно для них при существующих условиях механического сдвига получить

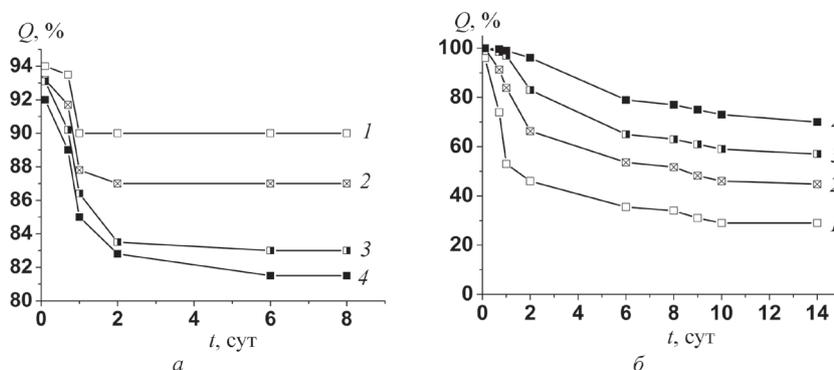


Рис. 4. Изменение относительного объема осадка суспензий каолина в латексах АК (*a*), СБ (*б*) в зависимости от его концентрации, об. %: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 11

полные реологические кривые, характеризующиеся наличием ньютоновской вязкости практически неразрушенной структуры и вязкости практически полностью разрушенной структуры;

б) принципиально невозможно применение технологического оборудования, основанного на сдвиговых деформациях воздействия для диспергирования минеральных порошков непосредственно в среде латексов с целью достижения предельной однородности смешанных дисперсий.

Для достижения такой однородности в высококонцентрированных дисперсиях зачастую прибегают к проведению дополнительных процессов воздействия (ультразвуковая обработка, наложение вибрационного фона) одновременно с введением ПАВ, понижающих поверхностное натяжение на межфазной границе Т/Ж.

Наряду с оценкой реологического поведения данных систем исследовали их седиментационную устойчивость при хранении (в состоянии покоя). С этой целью в работе определяли время их полного оседания (ВПО), измеряя изменение относительного объема седиментационного осадка во времени. Такие данные приводятся в работе только для смешанных суспензий, содержащих в качестве наполнителя каолин (рис. 4).

Из рис. 4 *а, б* следует, что в системах АК–каолин и СБ–каолин седиментационные процессы имеют различный характер протекания. В системе АК–каолин (рис. 4, *а*) ВПО независимо от концентрации минеральной части ДФ достигается относительно быстро (в течение 2 сут.). С увеличением содержания каолина в этой системе относительный объем осадка в смешанных дисперсиях уменьшается. Это может свидетельствовать о том, что в системе АК–каолин с увеличением содержания ДФ усиливается межчастичное взаимодействие, приводящее к уплотнению осадка за счет вытеснения дисперсионной среды из межчастичного пространства (синерезис).

В системе СБ–каолин (рис. 4, *б*) ВПО достигается лишь через 10 сут. Q с ростом концентрации ДФ наоборот увеличивается, что свидетельствует о более прочном удерживании частиц ДФ в структурной сетке.

На рис. 5 представлена зависимость эффективной вязкости от объемной доли минеральной фазы для наполненных этими порошками дисперсий латексов. Эти зависимости были получены при фиксированной скорости сдвига, равной 22 с^{-1} .

Из рис. 5 следует, что для всех случаев, исключая АК– TiO_2 (рис. 4, *а*, кривая 1), после превышения $\varphi > (4-6)$ об. % наблюдается отклонение реологического поведения систем от описываемого уравнением Эйнштейна ньютоновского течения, учитывающего только взаимодействие частиц с дисперсионной средой. Наиболее ярко это выражено для дисперсий СБ–каолин, СБ– TiO_2 ,

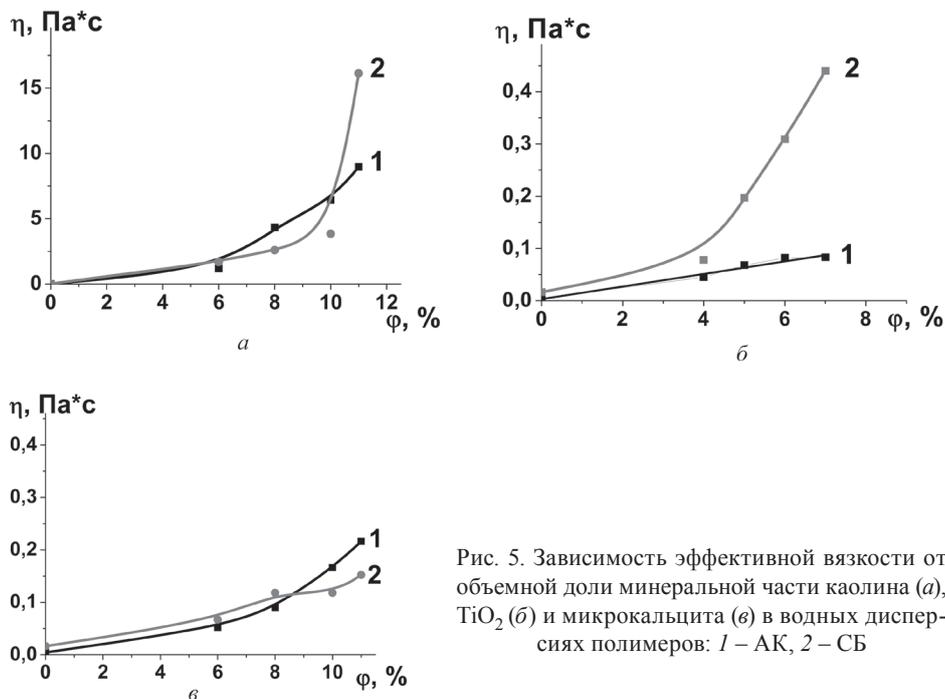


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости от объемной доли минеральной части каолина (*а*), TiO_2 (*б*) и микрокальцита (*в*) в водных дисперсиях полимеров: 1 – АК, 2 – СБ

что объясняется, по-видимому, анизотричностью частиц глинистого минерала и сравнительно малым размером частиц диоксида титана, а также низкой величиной электрокинетического потенциала дисперсии СБ (факторов, определяющих межмолекулярное взаимодействие между разнородными частицами концентрированных смешанных дисперсий). Другими словами наблюдаемая аномалия вязкости связана, по всей видимости, с ориентационным эффектом.

Таким образом, деформирование в стационарных условиях концентрированных смешанных дисперсий полимеров и минеральных порошков позволило выявить наличие аномальной зависимости между напряжением сдвига и скоростью деформации и неподчинение зависимости вязкости от объемной доли ДФ их уравнению Эйнштейна. Для описания полученных реологических кривых не применимы известные модели Максвелла и Бингама–Шведова.

Заключение. Показано, что кривые зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига и содержания минеральной дисперсной фазы для систем АК, СБ–каолин, АК, СБ–TiO₂, АК, СБ–кальцит имеют один и тот же вид. С ростом D_r наблюдается значительное снижение $\eta_{эфф}$, причем, чем выше содержание минеральных порошков, тем более крутой ход кривых. Такая зависимость η от D_r характерна для неньютоновских упруго-пластичных или твердообразных жидких систем. Установлено, что разница в значениях условной вязкости практически неразрушенной структуры для систем, различающихся химической природой, формой и размерами разнородных частиц, достигает трех порядков, но в то же время для этих систем характерна близость значений η_m (условная вязкость практически разрушенной структуры).

Установлено, что процесс сдвиговой деформации в стационарных условиях, которому были подвергнуты концентрированные смешанные дисперсии полимеров и минеральных порошков, сопровождается неоднозначной (аномальной) зависимостью между напряжением сдвига и скоростью деформации, характеризующейся наличием резкого спада напряжения сдвига, начиная с относительно низких D_r (менее 50 с⁻¹), и затем его слабым увеличением при дальнейшем росте скорости деформации. Подобная аномалия обусловлена появлением разрыва сплошности в образуемой коагуляционной сетке по дефектам в виде крупных неоднородностей из контактирующих разнородных частиц. Наблюдаемый для данных систем ход реологических кривых объясняется тем, что деформация сдвига не распространяется от поверхности разрыва сплошности на весь объем, а локализуется исключительно вблизи границы разрыва [6].

Обнаруженное появление разрыва сплошности при деформировании данного вида концентрированных систем приводит к важным следствиям:

1) для них не может быть измерена вязкость практически неразрушенной структуры (η_0) и достигнуто предельное разрушение структуры и поэтому невозможно построить полную реологическую кривую;

2) возникновение разрывов сплошности при очень малых D_r является основной причиной неэффективности чисто технологических процессов диспергирования пигментов и наполнителей в среде синтетических латексов с целью придания смешанным системам необходимой изотропности.

Литература

1. Кошевар В. Д., Кажуро И. П. // ЖПХ. 2010. Т. 83, № 9. С. 1458–1462.
2. Кошевар В. Д., Кажуро И. П., Бычко Г. В. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 84, № 2. С. 60–64.
3. Ефремов Н. Ф. Успехи коллоидной химии. М., 1973. – 362 с.
4. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких плёнок. М., 1986. – 206 с.
5. Лунина М. А., Хачатурян А. А. // Колоид. журн. 1997. Т. 59, № 3. С. 407–408.
6. Кошевар В. Д., Кажуро И. П. // Сб. ст. междунар. науч. симпозиума «Перспективные материалы и технологии». Витебск, 2011. С. 161–164.

V. D. KOSHEVAR

koshevar@igic.bas-net.by

ANOMALIES OF THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF MIXED WATER DISPERSIONS OF POLYMERS AND MINERAL POWDERS

Summary

A sharp decrease of shear deformation at small values of a velocity gradient for the concentrated mixed dispersions of polymers and mineral powders is found. This is explained by the discontinuity of the formed structural frame.

УДК 621.357.7

Т. В. СВИРИДОВА, А. С. ЛОГВИНОВИЧ, член-корреспондент Д. В. СВИРИДОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И ЧАСТИЦ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА С РЕГУЛИРУЕМОЙ РЕДОКС-АКТИВНОСТЬЮ

Белорусский государственный университет, Минск

Поступило 24.12.2014

Введение. Интерес к синтезу металл-матричных композитов, представляющих собой металл-носитель с включениями дисперсной фазы, связан, прежде всего, с возможностью получения на этой основе материалов с улучшенными механическими характеристиками за счет введения в металлическую матрицу частиц, обладающих высокой микротвердостью, либо способных придать поверхности композита антифрикционные свойства [1–3]. Традиционным способом получения металл-матричных композитов является электрохимическое соосаждение металла и дисперсных частиц, которые вводятся непосредственно в электролит [3]. Основной проблемой, связанной с получением металл-матричных композитов при использовании в качестве фазы внедрения диэлектрических частиц (в частности, оксидов), является необходимость применения высококонцентрированных суспензионных электролитов в связи с трудностями обеспечения вращения частиц такого рода в растущий гальванический осадок [4; 5]. С другой стороны, наличие у ряда оксидов переходных металлов (прежде всего, триоксида молибдена) собственной редокс-активности открывает возможность реализации необычного механизма их высокоэффективного соосаждения с матричными металлами, предполагающего рост металлической фазы непосредственно на оксидных частицах, что обеспечивает их быстрое зарастание металлической матрицей [6]. В то же время использование MoO_3 и аналогичных оксидов в качестве фаз внедрения ограничивается низкой стабильностью суспензионных электролитов на их основе вследствие растворения оксидной фазы.

Цель исследования – изучение возможности регулирования электрохимической активности высокодисперсного триоксида молибдена путем капсулирования его частиц за счет осаждения на их поверхность диоксида кремния, чтобы проследить за влиянием перехода от редокс-механизма к простому окклюдированию на состав, морфологию и свойства осаждаемых композитов и на этой основе решить вопрос о стабилизации процесса электрохимического синтеза металл-матричных композитов на основе триоксида молибдена.

Материалы и методы исследований. Используемые для получения фаз внедрения частицы микрокристаллического гексагонального триоксида молибдена в виде правильных призм размером 3–10 мкм были синтезированы сольвотермическим методом [7] путем термообработки 0,5 М водного раствора молибденовой кислоты (получен ионным обменом) при 100 °С в течение 4 ч в условиях поддержания рабочего объема неизменным. Осаждение на частицы оболочки из гидратированного диоксида кремния осуществлялось в 2 стадии. На первой стадии на поверхности частиц триоксида молибдена адсорбировали слой гидратированного SiO_2 из водного раствора силиказоля, полученного титрованием 2,32 %-ного водного раствора силиката натрия 0,5 М HNO_3 до pH 7 (продолжительность адсорбции составляла 5 мин). Последующее доращивание оболочки гидратированного диоксида кремния проводилось при постоянном перемешивании в более разбавленном (0,58 %) растворе силиказоля в течение 15 и 30 мин. По данным электронно-микроскопического исследования толщина силикатной оболочки равномерно возрастала с увеличением времени ее нанесения.

Электрохимический синтез композитных пленок «никель–оксид» проводили из электролитов на основе стандартного сульфатного электролита никелирования [8]: NiSO_4 – 200 г/л, NiCl_2 – 50 г/л, H_3BO_3 – 35 г/л, pH 4,5–5,5; осаждение вели при комнатной температуре и плотности катодного тока 2 А/дм². В качестве фаз внедрения использовались частицы MoO_3 с оболочкой из SiO_2 , а также для сравнения частицы MoO_3 без оболочки и высокодисперсный диоксид кремния (размер частиц 100–150 нм), полученный из водных растворов силиказоля, синтезированного гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии водного раствора аммиака. Содержание оксидных фаз, суспендированных в электролите осаждения, во всех случаях составляло 0,5 г/л.

Для определения элементного состава полученные композитные пленки растворяли в HCl в присутствии H_2O_2 , и полученный раствор, после нейтрализации аммиаком, исследовали методом эмиссионного спектрального анализа (спектрометр Spectroflame ICP P). Микрорельеф поверхности композитов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка 3 мкм). Распределение элементов по толщине композитов определяли с помощью оже-электронного спектрометра Perkin-Elmer-PM 660 в условиях травления пучком ионов Ar^+ на глубину 2000 нм (скорость травления 20 нм/мин). Электрохимические исследования выполняли в потенциостатических условиях с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 204. Для приготовления угольного пастового электрода 100 мг оксида смешивали с 66 мг дисперсного углерода с добавкой 0,05 мл дибутилфталата в качестве пластификатора. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Коррозионные измерения выполняли весовым методом с использованием в 0,5 М H_2SO_4 в качестве коррозионной среды. Износостойкость композитов (определяемая как отношение глубины лунки износа к длине пути трения, безразмерная величина) изучали с помощью лабораторной установки по величине потери массы в условиях сухого трения при нагрузке 1,1 кг/см² в течение 2 ч (площадь дорожки трения составляла 1,8 см²).

Результаты и их обсуждение. Электрохимические измерения, проведенные с использованием угольного пастового электрода, продемонстрировали возможность управления редокс-активностью триоксид-молибденовой дисперсной фазы за счет капсулирования ее частиц пленками диоксида кремния. Как видно на рис. 1, редокс-активность дисперсного триоксида молибдена быстро снижается по мере увеличения количества осажденного диоксида кремния и подавляется при полном капсулировании частицы MoO_3 нанесенной оболочкой из SiO_2 : так, нанесение адсорбционного слоя SiO_2 приводит к снижению катодного тока, связанного с восстановлением MoO_3 с образованием водородных бронз, менее чем на 30 %; в то же время досаждение SiO_2 в течение 15 мин приводит к снижению электрохимической активности на 70 %, а осаждение в течение 30 мин приводит к падению катодного тока до фоновых значений.

Наличие возможности для реализации редокс-механизма осаждения металла на поверхности оксидных частиц является определяющим условием эффективного зарастания дисперсной фазы металлической матрицей. Действительно, в то время как внедрение в металлическую матрицу частиц SiO_2 , а также дисперсного MoO_3 , капсулированного оболочками из диоксида кремния, затруднено вследствие экранирования поверхности катода и невозможности формирования на поверхности оксидных частиц зародышей никеля, то при использовании в качестве фаз внедрения индивидуального MoO_3 , а также MoO_3 с оболочкой в виде адсорбционной островковой пленки SiO_2 имеется возможность формирования никелевых зародышей на поверхности оксидных частиц, что создает условия для их эффективного капсулирования по мере дальнейшего роста металлической матрицы. Факт протекания зародышеобразования на частицах с адсорбированным слоем SiO_2 подтверждают результаты пространственно-селективных измерений, выполненных с использованием

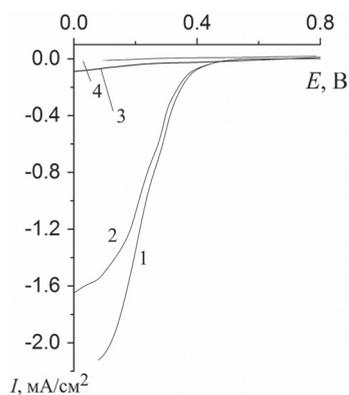


Рис. 1. Поляризационные кривые для процесса восстановления MoO_3 (1) и MoO_3 с оболочкой из диоксида кремния, нанесенной адсорбцией (2) и осаждавшейся в течение 30 мин (3). Электролит: 0,25 М Na_2SO_4 , pH 5. Скорость развертки потенциала 10^{-2} В/с. Кривая (4) получена в тех же условиях для угольного пастового электрода, содержащего SiO_2

электронного микронзонда (рис. 2, а), свидетельствующие о том, что кристаллиты никеля растут непосредственно на поверхности частиц MoO_3 , захваченных растущим гальваническим осадком. На капсулирование частиц MoO_3 матричным металлом указывают также результаты исследования, выполненного методом оже-электронной спектроскопии, свидетельствующие о том, что сигнал от молибдена увеличивается при ионном травлении поверхности композита (рис. 2, б).

Наличие (либо отсутствие) редокс-активности у фазы внедрения является важным фактором, влияющим на микрогеометрию поверхности осаждаемого композита. Так, композитные пленки, полученные при соосаждении никеля с частицами триоксида молибдена, покрытыми тонкими адсорбционными пленками SiO_2 островкового типа, имеют характерную глобулярную поверхность, полностью аналогичную по морфологии поверхности композита Ni-MoO_3 . В то же время при соосаждении с никелем триоксида молибдена, капсулированного в герметичную оболочку из диоксида кремния, поверхность композитов сглаживается и напоминает микрорельеф поверхности исходного никеля (рис. 2, в–е).

Нанесение диоксид-кремниевых оболочек подавляет процессы растворения MoO_3 в электролите и стабилизирует процесс электрохимического осаждения металлической матрицы (рис. 3). При этом содержание триоксида молибдена в композите, полученном соосаждением никеля с дисперсным MoO_3 , модифицированным адсорбцией SiO_2 , составляет 2,0 масс. %, что близко к значению для композита Ni-MoO_3 (2,2 масс. %).

Коррозионное исследование полученных композитов в кислой среде свидетельствует о том, что скорость коррозии покрытий, образующихся в результате соосаждения никеля с MoO_3 , меньше (на 15–20 %) по сравнению с гальваническим никелем, что можно объяснить ингибирующим действием молибдатов [9], источником которых выступает инкорпорированная оксидная фаза. В то же время коррозионная устойчивость композитов, полученных за счет соосаждения никеля и частиц MoO_3 , поверхность которых частично блокирована адсорбцией SiO_2 , сравнима с коррозионной устойчивостью композитов Ni-MoO_3 . С другой стороны, соосаждение никеля с полностью капсулированными частицами MoO_3 обеспечивает существенное повышение коррозионной устойчивости (устойчивость таких композитов в кислой среде в 4 раза выше, чем гальвани-

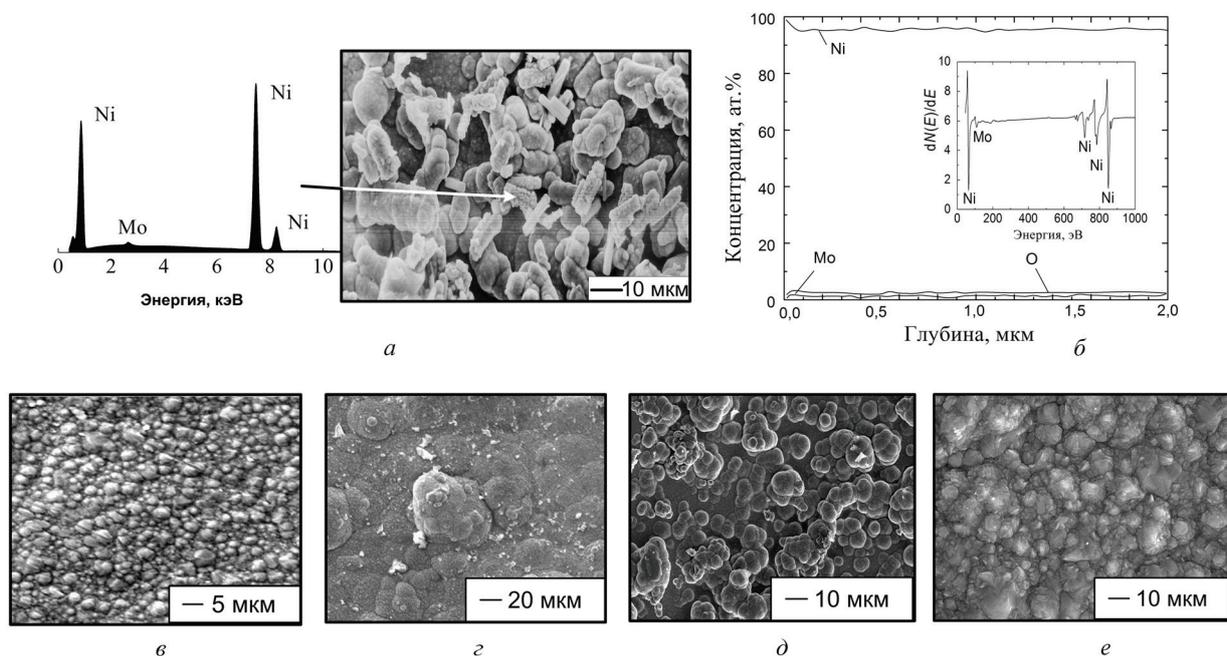


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный спектр и электронно-микроскопическое изображение никелевых зародышей, образовавшихся на поверхности микрокристаллов триоксида молибдена, модифицированных адсорбцией SiO_2 (а), глубинные концентрационные профили для композита, полученного соосаждением никеля с частицами MoO_3 , модифицированными адсорбцией SiO_2 (б), электронно-микроскопические изображения поверхности пленки никеля (в), композита Ni-MoO_3 (з), композита никель-частицы типа «ядро MoO_3 –оболочка SiO_2 », оболочка получена адсорбцией SiO_2 (д), досождением SiO_2 в течение 30 мин (е)

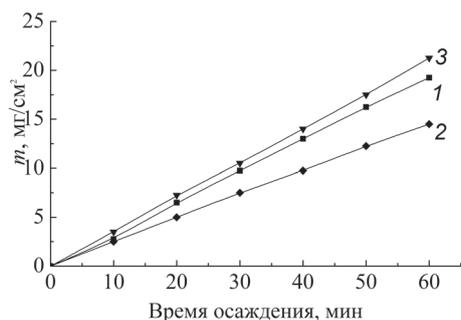


Рис. 3. Кинетические кривые для процесса электрохимического осаждения никеля (1), композита Ni-MoO₃ (2), композита Ni-частицы типа «ядро MoO₃-оболочка SiO₂» (3) (оболочка получена адсорбцией SiO₂)

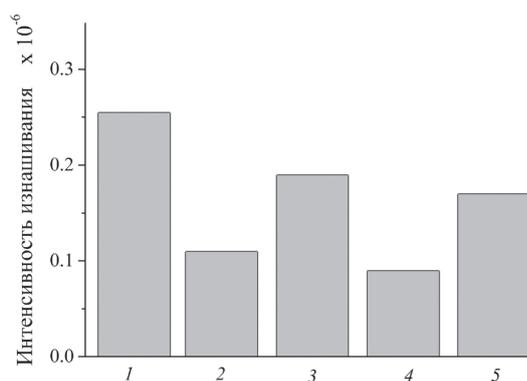


Рис. 4. Интенсивность изнашивания для гальванического никеля (1) и композитов, полученных путем соосаждения никеля с частицами триоксида молибдена (2), диоксида кремния (3), частицами типа «ядро MoO₃-оболочка SiO₂» (4, 5); оболочка получена адсорбцией SiO₂ (4), осаждением SiO₂ в течение 30 мин (5)

ческого никеля), что, по-видимому, связано с формированием более компактной металлической матрицы в присутствии частиц MoO₃ (ядро) – SiO₂ (оболочка).

Результаты трибологических исследований (рис. 4) свидетельствуют о том, что существенное (до 3 раз) повышение износостойкости гальванического никеля наблюдается в случае его соосаждения с частицами MoO₃, на поверхность которых осаждена тонкая (адсорбционная) пленка SiO₂. В то же время скорость износа композитов, полученных путем соосаждения никеля с частицами MoO₃, полностью капсулированными с помощью силикатных оболочек, лишь несколько меньше скорости износа пленок гальванического никеля. Резкое повышение износостойкости в результате инкорпорирования частиц MoO₃ слоистого строения можно объяснить антифрикционными свойствами, которые они придают поверхности композиционного покрытия [6]. По мере увеличения герметичности силикатной оболочки теряются возможности для реализации редокс-механизма соосаждения с матричным металлом, в результате чего эффективность вставания оксидных частиц в никелевое покрытие снижается и создаются возможности для развития абразивного износа.

Заключение. Таким образом, контролируемое осаждение силикатных оболочек на частицы MoO₃ позволяет, с одной стороны, блокировать дефекты на оксидной поверхности, подавляя растворение частиц и обеспечивая стабилизацию суспензионных электролитов, а с другой – управлять механизмом осаждения композита и, как результат, его морфологией и износостойкостью.

Литература

1. Hovestad A., Janssen L. J. // J. Appl. Electrochem. 1995. Vol. 25. P. 519–527.
2. Musiani M. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 3397–3402.
3. Свиридова Т. В. Композиционные материалы: металл-матричные композиты. Минск, 2012. – 272 с.
4. Vidrine A. B., Podlaha E. J. // J. Appl. Electrochem. 2001. Vol. 31. P. 461–468.
5. Wang L. M. // Appl. Electrochem. 2008. Vol. 38. P. 245–249.
6. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. // J. Solid-State Electrochem. 2012. P. 3799–3803.
7. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. // Molybdenum: Characteristics, Production and Applications / ed. by M. Ortiz et al. NY, 2012. P. 147–179.
8. Modern electroplating / ed. by F. A. Lowenheim. NY, 1974. – 802 p.
9. Vukosovich M. S., Farr J. P. G. // Polyhedron. 1986. Vol. 5. P. 551–559.

T. V. SVIRIDOVA, A. S. LOGVINOVICH, D. V. SVIRIDOV
sviridov@bsu.by

ELECTROCHEMICAL CODEPOSITION OF NICKEL AND MOLYBDENUM TRIOXIDE WITH CONTROLLED REDOX-ACTIVITY

Summary

It is shown that the redox-activity of dispersed molybdenum trioxide can be controlled by deposition of silica onto the surface of oxide particles. The redox-activity of the core-shell type particles obtained governs the mechanism of incorporation of second-phase particles into the metal matrix. This, in turn, affects the surface morphology as well as tribological and corrosion resistance properties of the metal-matrix composites obtained.

УДК 547.786.1+547.788+641.183

Н. А. БУМАГИН¹, А. В. КЛЕЦКОВ², С. К. ПЕТКЕВИЧ²,
В. М. ЗЕЛЕНКОВСКИЙ², член-корреспондент В. И. ПОТКИН²

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ЗАМЕЩЕННЫМИ ИЗОКСАЗОЛЬНЫМИ И ИЗОТИАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

¹МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

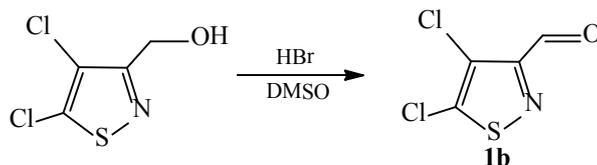
Поступило 19.01.2015

Каталитические методы находят широкое использование в органическом синтезе и постоянно совершенствуются. Катализаторы на основе палладия относятся к наиболее известным и востребованным, что подтверждается все возрастающим числом публикаций по их использованию в практике тонкого органического синтеза [1–4]. Особый интерес вызывают комплексы палладия, являющиеся эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания, отмеченные Нобелевской премией по химии 2010 года. Основная часть исследований в этой области посвящена развитию синтетических аспектов каталитических реакций и существенно меньше – разработке новых эффективных каталитических систем [5–8]. В то же время лигандное окружение атома палладия в комплексе, функциональность лигандов и структура координационной сферы имеет ключевое значение для эффективности катализатора. К настоящему времени были использованы различные типы лигандов в палладиевых комплексных катализаторах, однако производные 1,2-азолов в этом ряду представлены мало, а изотиазольные лиганды помимо наших работ, вообще не использовались.

Ранее нами было показано, что комплексы палладия(II) с функционализированными изотиазолами и изоксазолами являются эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания [9–11]. Имобилизация их на различные носители открывает путь к каталитическим системам многократного использования [12]. В связи с этим представляются актуальными исследования по разработке каталитических систем на основе модифицированных изоксазолами и изотиазолами полимерных матриц как носителей, содержащих собственные функциональные группы, что может привести к созданию различных по природе координационных центров в составе композитного носителя и позволит осуществить нанесение металла в виде нано- и субнаноразмерных частиц.

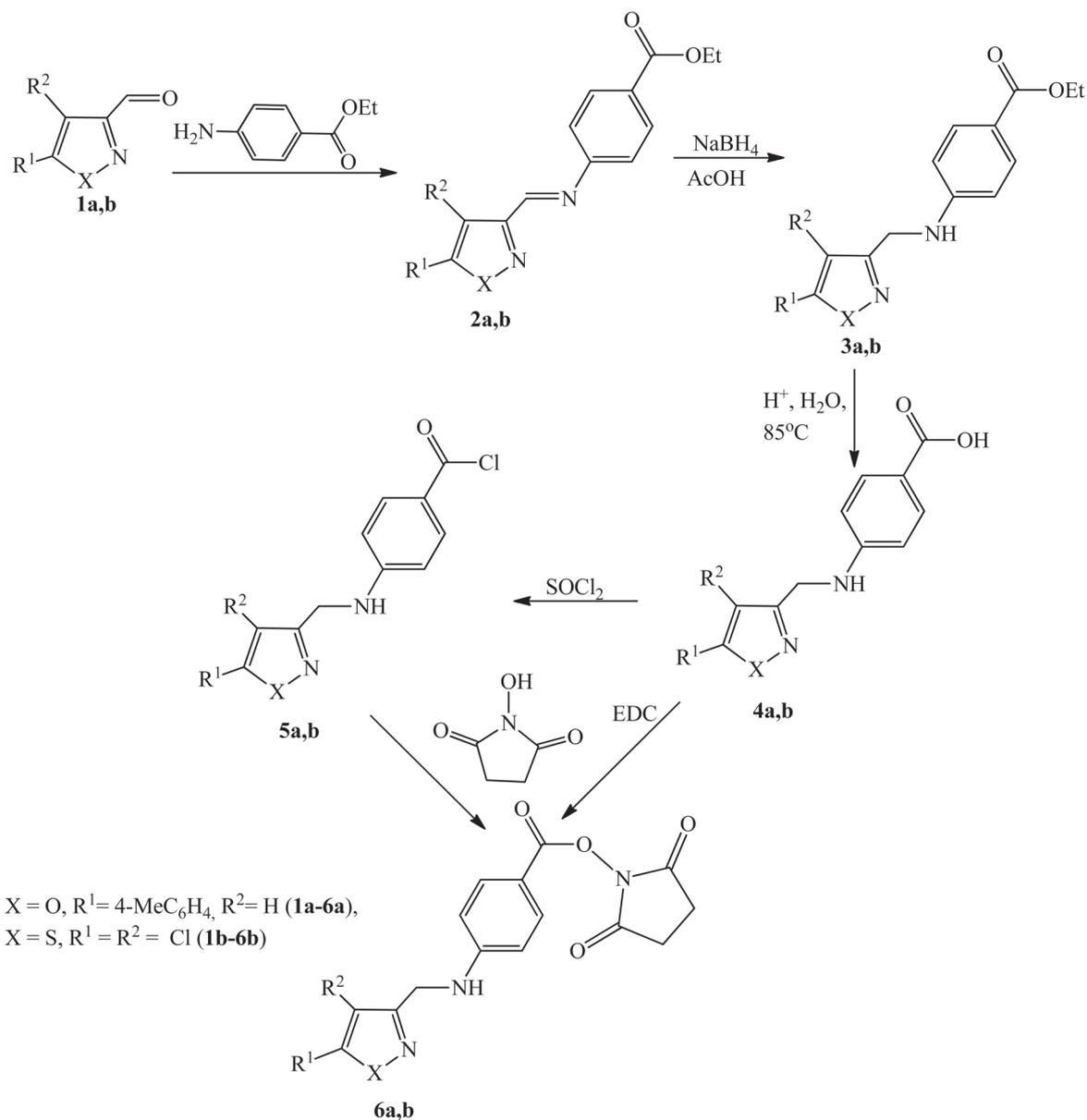
Для формирования необходимой функциональности 1,2-азолов нами был выбран подход, заключающийся в синтезе их активированных сложных эфиров, которые, наряду с их предшественниками – хлорангидридами, могут быть использованы для химического модифицирования полимеров, содержащих соответствующие заместители.

В качестве исходных соединений были выбраны доступные 5-(*n*-толил)изоксазол- и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбальдегиды **1a**, **b**, легко получаемые путем последовательных превращений трихлорэтилена. Синтез изоксазолилкарбальдегида **1a** описан нами ранее [13]. Изотиазолилкарбальдегид **1b** получали окислением (4,5-дихлоризотиазол-3-ил)метанола, полученного по методике [13], действием HBr в ДМСО.



Маршрут синтеза целевых активированных сложных эфиров азольного ряда включал 5 стадий:

- 1) конденсация альдегидов **1a,b** с анестезином и получение соответствующих азометинов **2a,b**;
- 2) восстановление иминного фрагмента азометинов действием боргидрида натрия в бензоле в присутствии AcOH и синтез аминоэфиров **3a,b**;
- 3) гидролиз сложноэфирной группы остатка анестезина и получение карбоксилатных производных **4a,b**;
- 4) синтез хлорангидридов **5a,b** действием SOCl_2 на кислоты **4a,b**;
- 5) получение целевых активированных сложных эфиров **6a,b** ацилированием N-гидроксисукцинимидом (NHS) хлорангидридами **5a,b** или по реакции этерификации NHS с карбоксисодержащими производными **4a,b** в присутствии гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимидом (EDC).



Нами выявлены важные препаративные отличия в синтезе изоксазольных производных и их изотиазольных гетероаналогов. Так, синтез изоксазолсодержащего азометина **2a** осуществляли в бензоле в условиях кипения смеси в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты, тогда как при получении изотиазольного гетероаналога **2b** в этих условиях наблюдалась

не полная конверсия исходного альдегида **1b** (40 %), поэтому процесс проводили в более высоко кипящем толуоле и добавляли большее количество AsOH .

Восстановление изотиазольного азометина **2b** боргидридом натрия в смеси бензола и уксусной кислоты, в отличие от изоксазольного азометина **2a**, протекало только при кипячении реакционной смеси, при комнатной температуре признаки реакции вообще отсутствовали.

Сложноэфирную группу изотиазольного аминоэфира **3b** гидролизovali действием соляной кислоты, а не омыляли щелочным раствором, как в случае изоксазольного гетероаналога **3a**, поскольку в щелочной среде протекают конкурирующие реакции по атому хлора при C-5. С другой стороны, кислотный гидролиз для аминоэфира изоксазольного ряда **3a** малоэффективен, поскольку процесс протекает крайне медленно в отличие от изотиазольного аминоэфира **3b**.

Синтез хлорангидридов **5a,b** по реакции соединений **4a,b** с тионилхлоридом сопровождался в обоих случаях частичным осмолением смеси, выход продукта составлял 65 % для (**5a**) и 40 % для (**5b**). Кроме того, образующиеся соединения **5a,b** оказались неустойчивыми.

Для получения активированных эфиров **6a,b** нами апробированы два подхода: ацилирование N-гидроксисукцинимидом (NHS) хлорангидридами **5a,b** и этерификация NHS по реакции с карбоксисодержащими производными **4a,b** в присутствии гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида (EDC). Процесс ацилирования хлорангидридами NHS протекал не селективно и с осмолением, реакция завершалась за 8 ч, выход активированных эфиров **6a,b** не превышал 30 %. Второй подход оказался существенно эффективнее: реакция этерификации гладко проходила за 6 ч, выход эфиров **6a,b** составил 80 % для **6a** и 61 % для **6b**. Для активации процесса использовали 4-(N,N-диметиламино)пиридин [14]. Синтезированные 4-[(1,2-азол-3-ил)метиламино]-2,5-диоксопирролидин-1-ил бензоаты **6a,b** представляют собой активированные эфиры, которые, согласно литературным данным [14], могут избирательно реагировать по аминокгруппе субстратов, содержащих фрагменты NH_2 и OH с образованием соответствующих амидов.

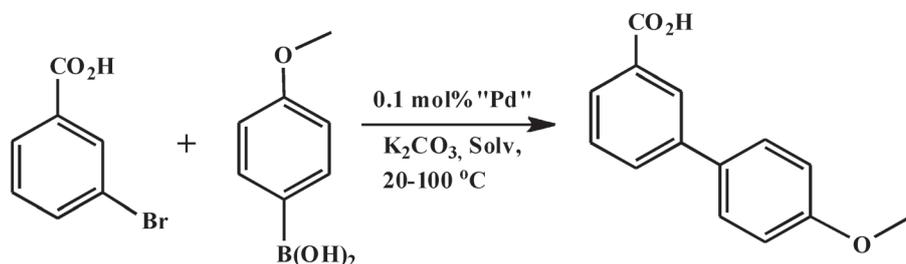
Полученные соединения **1b**, **2a,b–6a,b** были идентифицированы на основании данных ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров, в которых идентифицированы сигналы соответствующих молекулярных фрагментов.

Очевидно, что в конъюгатах полимеров с активированными эфирами остатки карбокси-производных азолов будут участвовать в комплексообразовании с палладием, поэтому карбоновые кислоты **4a,b** были испытаны нами в качестве потенциальных лигандов (L^1 , L^2) для получения комплексов палладия. Следует отметить, что лиганды **4a,b** очень плохо растворимы в метаноле и ацетонитриле, которые использовались ранее для получения 1,2-азольных комплексов палладия [9–13]. По этой причине синтез комплексов проводили в смеси метанола и ДМФА, в котором азолы **4a,b** достаточно хорошо растворимы. При добавлении к 0,1 М раствору тетрахлорпалладата натрия в метаноле 0,1 М растворов **4a** (L^1) или **4b** (L^2) в ДМФА ($4 : \text{Pd} = 1 : 1$) характерная темно-коричневая окраска Na_2PdCl_4 мгновенно переходит в красно-оранжевую, и в реакционных смесях полностью исчезают исходные лиганды. По данным элементного анализа, полученные комплексы имеют состав LPdCl_2 . В результате оценочных квантово-химических расчетов в рамках полуэмпирического метода PM6 также было установлено, что комплексы с одним лигандом L^1 или L^2 термодинамически устойчивы, а двухлигандные комплексы нестабильны. По аналогии с имеющимися данными для схожих структур [10–12] можно предположить, что лиганды L^1 и L^2 в молекулах LPdCl_2 координируются с палладием по бидентатно-циклическому типу атомами азота гетероцикла и экзоциклической аминотетильной группы. Такая структура является предпочтительной и по данным квантово-химических расчетов оптимальной геометрии методом PM6.

Для испытания комплексов $L^1\text{PdCl}_2$ и $L^2\text{PdCl}_2$ в качестве катализаторов реакции Сузуки были использованы их растворы в равных объемах метанола и ДМФА (0,05 М). Исходя из стоящих перед нами задач по адаптации новых катализаторов к водным средам и разработке основ экологически безопасных процессов, при выборе растворителей для реакции мы ориентировались на воду или водно-спиртовые среды. В качестве модельной реакции Сузуки была выбрана реакция склонной к протодеборированию 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой. Испытания проводили в 50 %-ном водном метаноле при 20 и 75 °С или в воде при 35

и 100 °С в присутствии 0,1 мол. % комплексов палладия и карбоната калия в качестве основания на воздухе в отсутствие инертной атмосферы. Результаты испытания каталитической активности комплексов представлены в таблице.

Данные по испытанию комплексов палладия $LPdCl_2$ в реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой*



Опыт	«Pd»	T^{**} , °C	Время, мин	Выход ^{***} , %
1	L^1PdCl_2	20	30	85
2	L^1PdCl_2	35	5	94
3	L^1PdCl_2	100	10	93
4	L^2PdCl_2	35	5	100
5	L^2PdCl_2	100	3	100
6	Na_2PdCl_4	20	10	89
			4 ч	92
	Na_2PdCl_4	100	5	99

Примечания: * – $ArBr$ (0,5 ммоль), $Ar'B(OH)_2$ (0,6 ммоль), K_2CO_3 (1,25 ммоль), по 2,5 мл H_2O и $MeOH$ (или 5 мл H_2O); ** – указаны данные при 20 °С в водном метаноле, при 35 и 100 °С в воде; *** – выход по данным спектров ЯМР 1H относительно 0,5 ммоль тетрахлорэтана.

Как следует из полученных данных, все комплексы $LPdCl_2$ проявляют высокую каталитическую активность в широком интервале температур. Следует также отметить, что во всех реакциях образуется небольшое количество продукта гомосочетания арилборной кислоты – 4,4'-диметокси-1,1'-бифенила (1–2 %), однако вклад этого процесса незначителен.

Высокая каталитическая активность азольных комплексов палладия, количественные выходы, использование воды или водного метанола в качестве растворителей позволили максимально интенсифицировать процесс кросс-сочетания и сделать его экологически безопасным. Для получения аналитически чистых образцов реакционную смесь после завершения реакции фильтруют для освобождения от незначительного количества Pd черни и продукта гомосочетания, водный метанол отгоняют (регенерируется 92–96 % растворителя), затем прибавляют 10–15 % водного спирта, нагревают до кипения и медленно подкисляют 10 %-ной HCl при перемешивании. В результате получается мелкокристаллический, хорошо фильтрующийся осадок бифенилкарбоновой кислоты.

Таким образом, нами показано, что полученные 1,2-азольные комплексы палладия являются эффективными катализаторами реакции Сузуки в водных средах. В разработанных условиях реакции протекают с практически количественными выходами, что позволяет упростить процедуру выделения целевых соединений.

Экспериментальная часть. ИК спектры соединений записаны на ИК фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet в таблетках с KBr . Спектры ЯМР 1H и ^{13}C сняты на спектрометре Bruker Avance-500 в $CDCl_3$ (**1b**, **2a,b**, **3a,b**, **5a,b**) и $(CD_3)_2SO$ (**4a,b**, **6a,b**), химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов соответствующих дейтерированных растворителей.

4,5-Дихлоризотиазол-3-илкарбальдегид 1b. Смесь 0,3 г (1,63 ммоль) (4,5-дихлоризотиазол-3-ил)метанола и 0,4 мл концентрированной бромоводородной кислоты в 5 мл ДМСО интенсивно перемешивали 23 ч при 115 °С, после чего охлаждали до комнатной температуры, приливали 5 мл насыщенного раствора $NaCl$ и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×15 мл). Экстракт

промывали водой, насыщенным раствором NaHCO₃, сушили над сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме. Маслообразный продукт очищали флэш-хроматографией на силикагеле 5/40 µ, элюент – гексан. Получали 0,228 г карбальдегида **1b**. Выход 77 %, т. пл. 33–35 °С. ИК спектр, см⁻¹: 3408, 3006, 2927, 2863, 2835, 1714, 1483, 1425, 1383, 1354, 1332, 1318, 1307, 1161, 1135, 1112, 1096, 1075, 983, 960, 844, 826, 746, 714, 556, 521, 484, 461. Спектр ¹H ЯМР, δ, м. д.: 9,96 с (1, СН=О). Спектр ¹³C ЯМР, δ, м. д.: 124,69, 151,15, 159,28 (3C_{четв}), 183,57 (СН=О).

Синтез азометина 2a. К раствору 0,6 г (3,2 ммоль) 5-(*n*-толил)изоксазол-3-илкарбальдегида **1a** и 0,53 г (3,2 ммоль) этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты в 15 мл бензола добавляли 1 каплю АсОН, и смесь кипятили с насадкой Дина–Старка 8 ч, после чего разбавляли 15 мл гексана и оставляли при –20 °С на 10 ч. Осадок отфильтровывали, промывали холодным гексаном и сушили в вакууме. Получали 0,97 г азометина **2a**.

Этил-4-[[5-(*n*-толил)изоксазол-3-ил]метиленамино]бензоат 2a. Выход 90 %, т. пл. 132–133 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3117, 2971, 2928, 2867, 1705, 1592, 1509, 1446, 1410, 1370, 1308, 1282, 1211, 1186, 1167, 1111, 1099, 1017, 946, 939, 876, 821, 762, 704, 517. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1,40 т (3H, СН₃, $J = 7,1$ Гц); 2,41 с (3H, СН₃); 4,39 к (2H, СН₂, $J = 7,1$ Гц); 7,02 с (1H_{изокс}); 7,22–7,31 м (4H_{аром}); 7,72 д (2H_{аром}, $J = 8,1$ Гц); 8,11 д (2H_{аром}, $J = 8,4$ Гц); 8,60 с (=СН, 1H). Спектр ЯМР ¹³C δ, м. д.: 14,48 (СН₃); 21,66 (СН₃); 61,20 (СН₂); 96,70 (СН_{изокс}); 120,83 (2СН_{аром}); 126,00 (2СН_{аром}); 129,94 (2СН_{аром}); 131,09 (2СН_{аром}); 152,28 (НС=N); 124,34; 129,13; 141,15; 154,68; 162,69; 166,22 (6С_{четв}); 171,28 (С=О).

Синтез азометина 2b. Раствор 0,84 г (4,49 ммоль) 4,5-дихлоризотиазол-3-карбальдегида **1b**, 0,74 г (4,48 ммоль) этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты и 0,1 мл АсОН в 35 мл толуола нагревали 4 ч при 60 °С, затем кипятили с насадкой Дина–Старка 3 ч, после чего добавляли 0,3 мл ледяной уксусной кислоты и кипятили еще 3 ч. Растворитель отгоняли, остаток очищали перекристаллизацией из смеси гексан–Et₂O 1 : 4. Получали 0,89 г продукта **2b**.

Этил 4-[[4,5-дихлоризотиазол-3-ил]метиленамино]бензоат 2b. Выход 60 %, т. пл. 150–151 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3062, 2976, 2925, 2870, 2854, 1709, 1599, 1529, 1503, 1479, 1367, 1278, 1176, 1105, 1019, 857, 770, 700. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1,40 т (СН₃, 3H, $J = 7,2$ Гц); 4,39 к (СН₂, 2H, $J = 7,1$ Гц); 7,30 д (2СН_{аром}, $J = 8,6$ Гц); 8,11 д (2СН_{аром}, $J = 8,6$ Гц); 8,57 с (СН=N, 1H). Спектр ЯМР ¹³C δ, м. д.: 14,51 (СН₃); 61,25 (СН₂); 121,04 (2СН_{аром}); 131,08 (2СН_{аром}); 152,81 (СН=N); 129,31; 148,77; 150,12; 154,61; 159,01 (5С_{четв}); 166,27 (С=О).

Восстановление азометина 2a. Суспензию 0,046 г (1,22 ммоль) боргидрида натрия, 0,226 г (3,77 ммоль) АсОН и 0,37 г (1,11 ммоль) этил-4-[[5-(*n*-толил)изоксазол-3-ил]метиленамино]бензоата **2a** в 15 мл бензола перемешивали при комнатной температуре 12 ч, после чего реакционную смесь последовательно промывали водой, насыщенными растворами NaHCO₃, NaCl и разбавляли 15 мл гексана. Осадок отфильтровывали, промывали водой, гексаном и сушили в вакууме. Получали 0,36 г амина **3a**.

Этил-4-[[5-(*n*-толил)изоксазол-3-ил]метиленамино]бензоат 3a. Выход 96 %, т. пл. 156–157 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3360, 3114, 2951, 2929, 2897, 1678, 1601, 1584, 1534, 1511, 1468, 1443, 1422, 1356, 1343, 1313, 1288, 1266, 1229, 1178, 1128, 1021, 843, 816, 772. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1,35 т (3H, СН₃, $J = 6,9$ Гц); 2,37 с (3H, СН₃); 4,31 к (СН₂, $J = 13,7, 6,7$ Гц); 4,47 с (2H, СН₂); 4,85 уш. с (1H, NH); 6,41 с (1H_{изокс}); 6,66 д (2H_{аром}, $J = 8,2$ Гц); 7,23 д (2H_{аром}, $J = 7,5$ Гц); 7,61 д (2H_{аром}, $J = 7,6$ Гц); 7,89 д (2H_{аром}, $J = 8,2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14,55 (СН₃); 21,59 (СН₃); 39,75 (СН₂); 60,43 (СН₂); 97,91 (СН_{изокс}); 111,95 (2СН_{аром}); 125,86 (2СН_{аром}); 129,77 (2СН_{аром}); 131,65 (2СН_{аром}); 119,79; 124,55; 140,80; 151,17; 162,40; 166,88 (6С_{четв}); 170,82 (С=О).

Восстановление азометина 2b. Смесь 0,05 г (1,3 ммоль) боргидрида натрия, 0,24 г (4 ммоль) ледяной уксусной кислоты и 0,33 г (1 ммоль) этил 4-[[4,5-дхлоризотиазол-3-ил]метиленамино]бензоата **2b** в 20 мл безводного бензола кипятили 7 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры, дважды промывали насыщенным раствором NaHCO₃, водой и сушили над сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении, твердый остаток сушили в вакууме. Получали 0,31 г амина **3b**.

Этил 4-[[4,5-дихлоризотиазол-3-ил]метиленамино]бензоат 3b. Выход 94 %, т. пл. 121–123 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3418, 3388, 3068, 2989, 2975, 2926, 2906, 2870, 1693, 1687, 1606, 1575, 1536, 1520, 1478, 1453, 1426, 1404, 1366, 1330, 1275, 1250, 1179, 1177, 1108, 1083, 1027, 981, 841, 817,

768, 699, 504. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1,35 т (CH₃, 3H, *J* = 7,1 Гц); 4,31 к (CH₂, 2H, *J* = 7,1 Гц); 4,44 д (CH₂N, 2H, *J* = 5,5 Гц); 5,12 т (NH, 1H, *J* = 4,9 Гц); 6,67 д (2CH_{аром.}, *J* = 8,8 Гц); 7,89 д (2CH_{аром.}, *J* = 8,8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14,58 (CH₃); 44,47 (CH₂N); 60,43 (CH₂O); 112,04 (2CH_{аром.}); 131,65 (2CH_{аром.}); 119,86; 121,87; 148,53; 150,88; 163,06 (5C_{четв.}); 166,86 (C=O).

Омыление эфира 3a. К суспензии 0,37 г (1,11 ммоль) этил 4-[[5-(*n*-толил)изоксазол-3-ил]метил]амино}бензоата **3a** в 30 мл этанола прибавляли раствор 0,19 г KOH (33,9 ммоль) в 10 мл воды и кипятили 6 ч, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, приливали 5 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивали 5 мин и охлаждали до 0 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме. Получали 0,33 г карбоксипроизводного **4a**.

4-[[5-(*n*-Толил)изоксазол-3-ил]метил]амино}бензойная кислота 4a. Выход 96 %, т. пл. 227–229 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3418, 3130, 2919, 2851, 2662, 2546, 1670, 1604, 1576, 1534, 1492, 1470, 1446, 1417, 1343, 1312, 1293, 1261, 1174, 1128, 1099, 1020, 948, 823, 774. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2,33 с (3H, CH₃); 4,43 с (2H, CH₂); 6,70 д (2H_{аром.}, *J* = 8,3 Гц); 6,86 с (1H_{изокс.}); 7,06 уш. с (1H, NH); 7,30 д (2H_{аром.}, *J* = 7,7 Гц); 7,72 дд (4H_{аром.}, *J* = 7,0; 5,1 Гц); 12,10 уш. с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21,59 (CH₃); 38,77 (CH₂); 99,62 (CH_{изокс.}); 111,97 (2CH_{аром.}); 126,12 (2CH_{аром.}); 130,39 (2CH_{аром.}); 131,75 (2CH_{аром.}); 118,54; 124,76; 140,90; 152,61; 163,74; 168,07 (6C_{четв.}); 169,88 (C=O).

Гидролиз эфира 3b. Суспензию 0,33 г (1 ммоль) этил 4-[[4,5-дхлоризотиазол-3-ил]метил]амино}бензоата **3b** в 25 мл 15 %-ной соляной кислоты перемешивали при 85 °С в течение 14 ч, после чего смесь упаривали при пониженном давлении, твердый остаток сушили над P₂O₅ в вакууме. Получали 0,30 г карбоксипроизводного **4b**.

4-[[4,5-Дихлоризотиазол-3-ил]метил]амино}бензойная кислота 4b. Выход 99 %, т. пл. 244–248 °С с разл. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3405, 3071, 2969, 2852, 2666, 2549, 1677, 1602, 1574, 1533, 1516, 1487, 1451, 1425, 1403, 1337, 1311, 1290, 1250, 1176, 1142, 1104, 981, 839, 773, 547, 502. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4,47 с (CH₂, 2H); 6,66 д (2CH_{аром.}, *J* = 8,7 Гц); 7,06 уш. с (NH, 1H); 7,67 д (2CH_{аром.}, *J* = 8,7 Гц); 11,97 уш. с (COOH, 1H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 43,98 (CH₂); 111,83 (2CH_{аром.}); 131,63 (2CH_{аром.}); 118,43; 122,38; 147,69; 152,50; 165,00 (5C_{четв.}); 168,00 (COOH).

Общая методика синтеза хлорангидридов 5a,b. К смеси 0,5 ммоль соответствующей 4-[[1,2-азол-3-ил]метил]амино}бензойной кислоты **4a,b** и 1,7 ммоль хлористого тионила в 10 мл тетрахлорметана добавляли 1 каплю диметилформамида и кипятили до прекращения выделения газа. Реакционную смесь фильтровали через тонкий слой силикагеля, растворитель удаляли, маслообразный остаток сушили в вакууме.

4-[[5-(*n*-Толил)изоксазол-3-ил]метил]амино}бензоилхлорид 5a. Выход 65 %. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3372, 3031, 2980, 2923, 1716, 1650, 1604, 1530, 1511, 1465, 1443, 1366, 1274, 1174, 1106, 1019, 948, 787, 770, 504. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2,36 с (3H, CH₃); 4,60 с (2H, CH₂); 6,88 с (1H_{изокс.}); 7,16–7,29 м (4H_{аром.}); 7,58 д (2H_{аром.}, *J* = 7,9 Гц); 7,93 д (2H_{аром.}, *J* = 8,2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21,55 (CH₃); 43,57 (CH₂); 99,06 (CH_{изокс.}); 119,03 (2CH_{аром.}); 125,85 (2CH_{аром.}); 129,71 (2CH_{аром.}); 131,43 (2CH_{аром.}); 124,18; 126,80; 140,95; 143,42; 158,36; 165,74 (6C_{четв.}); 171,28 (C=O).

4-[[4,5-Дихлоризотиазол-3-ил]метил]амино}бензоилхлорид 5b. Выход 40 %. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3398, 3069, 2923, 2853, 2582, 1743, 1660, 1596, 1504, 1377, 1321, 1292, 1262, 1203, 1171, 1042, 972, 881, 850. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4,56 с (2H, CH₂); 7,13 уш. с (1H, NH); 7,86 д (2H_{аром.}, ³*J* = 8,4 Гц); 8,17 д (2H_{аром.}, ³*J* = 8,4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 44,16 (CH₂); 126,76 (2CH_{аром.}); 132,56 (2CH_{аром.}); 121,91; 133,46; 138,16; 146,64; 161,49 (5C_{четв.}); 167,34 (C=O).

Общая методика синтеза активированных эфиров 6a,b. К раствору 0,7 ммоль соответствующей 4-[[2,2-азол-3-ил]метил]амино}бензойной кислоты **4a,b**, 0,7 ммоль *N,N*-гидроксисукцинимидида и 0,7 ммоль 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина в 25 мл безводного тетрагидрофурана при перемешивании добавляли 0,7 ммоль гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида и перемешивали 10 ч. Растворитель удаляли в вакууме, к полученному маслу приливали 25 мл воды, добавляли 1 каплю концентрированной соляной кислоты и интенсивно перемешивали 2 мин. К образовавшемуся осадку добавляли 50 мл хлороформа, смесь перемешивали 30 мин, фильтровали, фильтрат сушили сульфатом магния. Хлороформ отгоняли в вакууме, твердый продукт сушили над P₂O₅.

2,5-Диоксопирролидин-1-ил-4-[(5-*n*-толил)изоксазол-3-илметил-амино]бензоат ба. Выход 80 %, т. пл. 118–120 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3361, 3105, 2980, 2923, 2850, 1737, 1680, 1602, 1533, 1468, 1444, 1342, 1285, 1176, 1111, 816, 772. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2,33 с (3H, CH_3); 2,85 с (4H, 2CH_2); 4,51 с (2H, CH_2); 6,76–6,89 м (4H_{аром}); 6,88 с (1H_{изокс}); 7,07–7,17 м (2H_{аром}); 7,83 д (2H_{аром}, $J = 7,9$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 21,55 (CH_3); 26,07 (2CH_2); 38,71 (CH_2); 99,56 ($\text{CH}_{\text{изокс}}$); 112,01 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$); 126,07 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$); 130,34 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$); 131,50 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$); 117,68; 124,72; 140,85; 152,79; 163,60; 166,38 ($6\text{C}_{\text{четв}}$); 169,86; 171,26 ($\text{C}=\text{O}$).

2,5-Диоксопирролидин-1-ил 4-[(4,5-дхлоризотиазол-3-ил)метил] амино}бензоат бв. Выход 61 %, т. пл. 80–82 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400, 3030, 2923, 2855, 1603, 1531, 1516, 1478, 1427, 1374, 1311, 1261, 1206, 1175, 1069, 1014, 980, 814, 754, 681, 646. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2,85 уш. с (4H, 2CH_2); 4,56 д (2H, CH_2 , $^3J = 5,8$ Гц); 6,79 д (2H_{аром}, $^3J = 8,7$ Гц); 7,59 т (1H, NH, $^3J = 5,8$ Гц); 7,79 д (2H_{аром}, $^3J = 8,7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 26,06 (2CH_2); 43,76 (CH_2NH); 128,90 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$); 132,60 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$); 122,31; 139,75; 147,84; 154,54; 162,00 ($5\text{C}_{\text{четв}}$); 164,45 ($\text{C}=\text{O}$); 171,28 ($\text{C}=\text{O}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-08-90012-Бел_а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X14P-003).

Литература

1. Schultz D. M., Wolfe J. P. // *Synthesis*. 2012. Vol. 44, N 3. P. 351–362.
2. Kazumi O., Howard A. // *Synlett*. 2012. Vol. 23, N 17. P. 2531–2534.
3. Majumdar K. C., Sinha B. // *Synthesis*. 2013. Vol. 45, N 10. P. 1271–1299.
4. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis / ed. E.-I. Negishi. New York: John Wiley and Sons, 2002. Vol. 1. P. 1051–1096.
5. Baltus Ch. B., Press N. J., Spencer J. // *Synlett*. 2012. Vol. 23, N 17. P. 2477–2480.
6. Taylor B. L. H., Jarvo E. R. // *Synlett*. 2011. Vol. 22, N 19. P. 2761–2766.
7. Mi X., Huang M., Feng Y., Wu Y. // *Synlett*. 2012. Vol. 23, N 8. P. 1257–1261.
8. Glasspool B. W., Oderinde M. S., Moore B. D. et al. // *Synthesis*. 2013. Vol. 45, N 13. P. 1759–1764.
9. Potkin V. I., Bumagin N. A., Petkevich S. K. et al. // *Synthesis*. 2012. N 1. P. 151–157.
10. Bumagin N. A., Petkevitch S. K., Kletskov A. V. et al. // *Chem. Het. Comp.* 2014. Vol. 49, N 10. P. 1515–1529.
11. Поткин В. И., Бумагин Н. А., Зеленковский В. М. и др. // *ЖОХ*. 2014. Т. 84, вып. 9. С. 1546–1556.
12. Поткин В. И., Бумагин Н. А. // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 6. С. 64–70.
13. Поткин В. И., Петкевич С. К., Клецков А. В. и др. // *ЖОрХ*. 2013. Т. 49, вып. 10. С. 1543–1553.
14. Skotnicki J. S., Kearney R. M., Smith A. L. // *Tetrahedron Lett.* 1994. Vol. 35, N 2. P. 197–200.

N. A. BUMAGIN, A. V. KLETSKOV, S. K. PETKEVICH, V. M. ZELENKOVSKII, V. I. POTKIN

potkin@ifoch.bas-net.7by, bna51@mail.ru

SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF NEW PALLADIUM(II) COMPLEXES WITH SUBSTITUTED ISOXALOLIC AND ISOTHIAZOLIC LIGANDS

Summary

Functionally substituted isoxazoles and isothiazoles containing azomethine, amino, carboxyl and ester fragments were synthesized. The palladium(II) complexes of carboxyl containing derivatives were obtained. Their high catalytic activity in the Suzuki reaction in aqueous and aqueous-alcoholic medium was found.

УДК 547.495+666.3-127+615.28

*В. А. ДОБЫШ¹, А. И. ИВАНЕЦ², Т. А. АЗАРОВА², Д. БАТСУРЭН³, Ж. ТУНСАГ³,
Ж. ОЮУНЦЭЦЭГ³, Ж. ГАНБААТАР³, В. А. ТАРАСЕВИЧ¹, академик В. Е. АГАБЕКОВ¹*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

³Институт химии и химической технологии

Монгольской академии наук, Улан-Батор

Поступило 18.02.2015

Введение. Пористые керамические материалы широко используются в системах стерилизующей фильтрации жидкостей и газов [1]. При этом процесс длительной эксплуатации фильтрующих конструкций сопровождается неконтролируемым ростом колоний микроорганизмов на контактных с фильтратом поверхностях, что ухудшает качество очистки, уменьшает производительность систем и затрудняет процесс их последующей регенерации. Одним из возможных решений по устранению указанного недостатка является придание фильтрующей поверхности биоцидных свойств.

В настоящее время имеется ограниченная информация о методах создания пористых фильтрующих материалов, характеризующихся высокой производительностью, селективностью, прочностью, значительным ресурсом работы и обладающих биоцидными свойствами [2]. Одним из перспективных направлений исследований, направленных на формирование антимикробных свойств фильтрующих поверхностей керамик, является создание биоцидных структур полифункционального действия, содержащих в своем составе активные агенты «неорганической» и «органической» природы, совместимых с минеральной матрицей.

Базовыми органическими антисептиками, исследованными в работе, являлись производные полигексаметиленгуанидина (ПГМГ). Большинство известных полигуанидинов удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к современным биоцидам. Они малотоксичны по отношению к теплокровным, нелетучи, хорошо растворимы в воде, не имеют запаха, устойчивы при хранении и обладают высокой активностью по отношению к различного рода микроорганизмам. Данные полимерные биоциды имеют также ряд существенных преимуществ по сравнению с низкомолекулярными, обусловленных их высокой экологической и токсикологической безопасностью [3].

Полигуанидины позволяют варьировать состав и свойства путем изменения строения и степени полимеризации катионной гуанидиновой части макромолекулы, с одной стороны, и природы аниона, с другой [4; 5]. Изменением химической природы аниона могут быть получены водо- и маслорастворимые соединения, эмульсии и суспензии на их основе, а также «гибридные» органоминеральные продукты.

Одним из путей химической модификации полигуанидинов может быть использование в процессе синтеза производных полифосфорных и гетерополикислот как доноров аниона. Выбор неорганических поликислот обусловлен их высокой степенью сродства к алюмосиликатным матрицам [6; 7]. Кроме того, можно ожидать проявления синергетического эффекта при введении в состав основной макромолекулы боковых фрагментов с антимикробными свойствами.

Цель работы – синтез и изучение строения органоминеральных («гибридных») биоцидных структур на основе ПГМГ и неорганических поликислот, а также разработка метода нанесения

и закрепления их на поверхности пористой алюмосиликатной керамики с целью придания материалу биоцидных свойств.

Экспериментальная часть. Органоминеральные продукты получали взаимодействием олигомерных алюмофосфатов (ОАФ) [8] с основанием ПГМГ [9] и гидрокарбонатом меди (II). К раствору 65 %-ной ортофосфорной кислоты объемом 202 мл, нагретому на силиконовой бане до 110 °С, при интенсивном перемешивании добавляли порциями по 5 г суспензию 50 г $Al(OH)_3$ в 15 мл 65 %-ной ортофосфорной кислоты и 35 мл дистиллированной воды. Каждую последующую порцию суспензии вводили после полного растворения предыдущей. После добавления всего количества гидроксида алюминия реакцию смесь дополнительно перемешивали 2 ч при 110 °С и получали вязкую, прозрачную, бесцветную жидкость плотностью 1,9–2,1 г/см³.

Синтез медьсодержащих органоминеральных продуктов проводили по следующей методике: к 20 мл 50 %-ного водного раствора ОАФ при перемешивании добавляли 0,95 г гидрокарбоната меди ($Cu_2CO_3(OH)_2$), затем 230 мл 3 %-ного водного раствора основания ПГМГ. Продолжительность реакции – 2 ч. В результате образуется устойчивая суспензия голубого цвета со средним размером частиц ~100 нм и pH 7,0. Содержание твердой фазы 8,8 масс. %.

В качестве пористой силикатной керамики использовали многослойный фильтрующий материал, изготовленный на основе кремнезёмов Монголии. Нанесение и закрепление органоминерального биоцидного композита: фильтроэлемент диаметром 65 мм и длиной 100 мм, нагретый в сушильном шкафу до 160–170 °С, полностью погружали в суспензию композита и выдерживали 2 мин. Затем извлекали его и удаляли избыток композита свободным стеканием его с поверхности, удерживая фильтр вертикально в течение 30 мин. После этого фильтроэлемент сушили при температуре 120 °С – 1 ч, поднимали температуру до 180 °С и выдерживали еще 40 мин.

Физико-механические свойства исходного керамического фильтра и фильтра с модифицированной поверхностью определяли по методикам, представленным в [10; 11].

ИК-спектры производных ПГМГ в виде таблеток в KBr снимали на спектрофотометре TENSOR 27, спектры ЯМР ³¹P и ²⁷Al – на приборе Bruker Avance 500 в D₂O. Потенциометрическое титрование проводили при 20 °С. Концентрация ОАФ в растворе составляла 6,2 г/л, в качестве титранта использовали основание ПГМГ (30 г/л) и 0,17 Н NaOH.

Антимикробные свойства образцов керамических фильтров исследовали методом оценки респираторной активности по отношению к облигатно аэробным микрококкам АА1. Исследуемый материал помещали в пробирку с тест-культурой (~10⁷ КОЕ/мл) и выдерживали 30 мин, затем определяли концентрацию кислорода в среде с использованием портативного кислородомера АЖА-101МА. Регистрацию исходной концентрации растворенного молекулярного кислорода в питательной среде проводили до внесения в него биоцидного материала. Строили графические зависимости концентрации растворенного кислорода в питательной среде с биозащищенным материалом и без него от длительности инкубирования.

Результаты и их обсуждение. Две точки эквивалентности при pH 3,67 и 8,85 (титрант – основание ПГМГ) и при pH 4,33 и 9,37 (NaOH) на кривых потенциометрического титрования (рис. 1) сви-

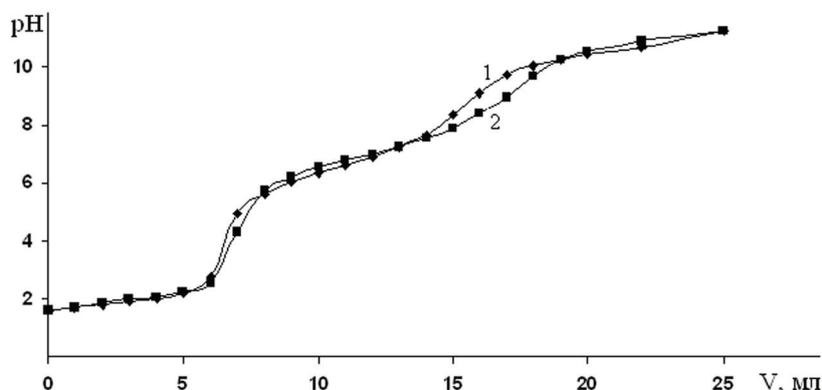


Рис. 1. Кривые титрования ОАФ (6,2 г/л): V – количество раствора основания ПГМГ (30 г/л) (1), количество 0,17 Н раствора NaOH (2)

детельствуют, что ОАФ имеют строение, подобное полифосфорным кислотам [12]. Сами кривые титрования ОАФ имеют сходный характер, поэтому можно предположить, что полимерная природа основания ПГМГ не оказывает влияния на степень диссоциации ионогенных групп. Это свидетельствует и о том, что высоко- и низкомолекулярные продукты ОАФ имеют подобное строение.

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах ОАФ и ОАФ-Сu, приведенные в табл. 1, соответствуют известным спектральным данным для алюмофосфатов, представленным в работах [12–14]. В спектре ОАФ-ПГМГ-Сu наблюдается смещение валентных колебаний ОН-групп в длинноволновую область на 73 см^{-1} по сравнению со спектром ОАФ-ПГМГ, что свидетельствует о появлении гидроксильных групп, взаимодействующих с катионом меди (II) и не участвующих в образовании водородных связей [13]. Кроме того, на спектре появляются интенсивные полосы поглощения с максимумами при 1050 и 418 см^{-1} , характеризующие деформационные колебания связи Cu–ОН и валентные колебания связи Cu–О соответственно [15; 16].

Т а б л и ц а 1. Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах биоцидного композита (ОАФ-ПГМГ-Сu) и алюмофосфатов (ОАФ, ОАФ-Сu, ОАФ-ПГМГ), см^{-1}

ОАФ	ОАФ-Сu	ОАФ-ПГМГ	ОАФ-ПГМГ-Сu	Характеристика
3357	3446	3335	3408	$\nu(\text{OH})$
3283	3202			$\nu(\text{OH})$
		3201	3197	$\nu(\text{NH}_2)$
		2933	2931	$\nu(\text{CH})$
		2858	2857	$\nu(\text{CH})$
		1638	1637	$\nu(\text{C}=\text{N})$
		1562		$\delta(\text{NH}_2)$
		1467	1465	$\delta(\text{NH}_2^+)$
	1384	1354	1357	$\delta(\text{POH})$
1128	1109	1067	1050	$\delta(\text{Al-OH})$
985	959	987		$\nu(\text{P-O-P})$
918	899	851	859	$\nu(\text{P=O})$
			418	$\nu(\text{Cu-O})$

В спектре ЯМР ^{31}P ОАФ присутствует дублетный сигнал при δ_p 7,67–8,27 м. д. характерный для триполифосфатов алюминия и синглетный сигнал при δ_p 12,6 м. д., соответствующий пирофосфату алюминия [17]. В спектре ЯМР ^{27}Al наблюдается синглетный сигнал при δ 4,8 м. д., характерный для полифосфатов алюминия [17].

Таким образом, установлено, что ОАФ состоит из смеси триполифосфатов и пирофосфатов алюминия, а ионы меди в композите образуют соли с полифосфатными анионами. Строение биоцидного композита схематически может быть представлено следующим образом (рис. 2).

Анализ физико-механических свойств показывает, что модификация керамического фильтра биоцидным композитом практически не влияет на его проницаемость и производительность, но увеличивает его прочность (табл. 2). Такое изменение прочности фильтра можно объяснить химическим взаимодействием полифосфатной составляющей биоцидного композита с поверхностными слоями алюмосиликатной матрицы [6].

После промывки модифицированного фильтроэлемента в $0,5 \text{ м}^3$ проточной воды на его поверхности сохраняется в среднем около 50,0 масс. % биоцидного композита от нанесенного количества, которое обеспечивает защиту фильтра от биоповреждений. Высокими антибактериальными свойствами обладают образцы фильтроэлементов, обработанные биоцидным композитом и промытые водой (рис. 3).

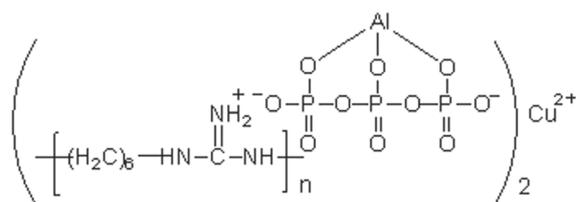


Рис. 2. Структура биоцидного композита на основе ПГМГ, гидрокарбоната меди и ОАФ

Т а б л и ц а 2. Физико-механические свойства керамических фильтров

Показатель	Керамический фильтр	
	Исходный	Модифицированный
Коэффициент проницаемости, $\text{м}^2 \cdot 10^{-12}$	4,90	4,70
Производительность, $\text{л}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$	1,62	1,56
Прочность на разрыв, МПа	0,60	0,65

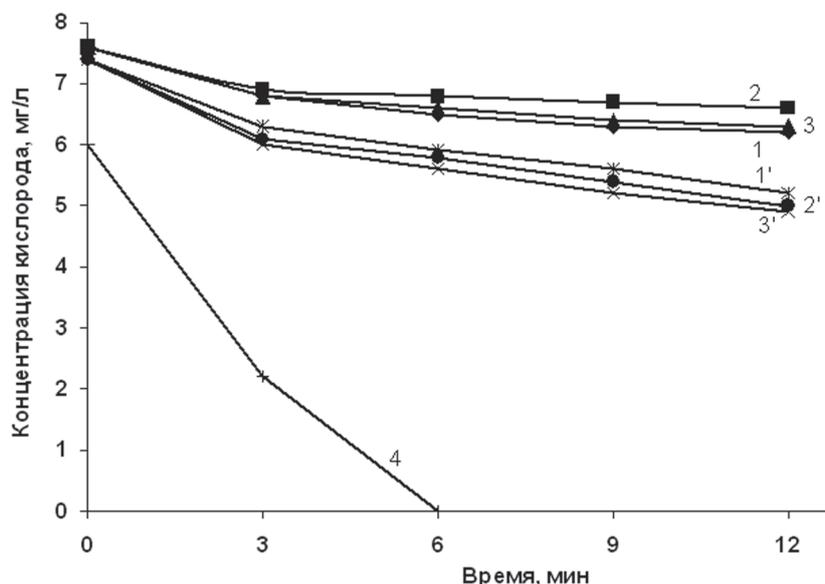


Рис. 3. Динамика потребления кислорода клетками штамма АА1 при выдерживании их с образцами керамики: 1–3 – образцы фильтров, обработанные биоцидным композитом; 1'–3' – образцы фильтров, обработанные биоцидным композитом и промытые в $0,5 \text{ м}^3$ воды; 4 – контрольный образец фильтра

Заключение. Разработан метод получения новых устойчивых органоминеральных биоцидных структур путем взаимодействия ПГМГ с ОАФ и гидрокарбонатом меди. Установлено, что продукты реакции состоят из триполифосфатов и пирофосфатов алюминия, образующих ионные связи с ПГМГ и ионами меди (II). Показано, что при нанесении на поверхности керамических фильтроэлементов при температуре $170 \text{ }^\circ\text{C}$ биоцидного композита на них закрепляется в среднем 50,0 масс. % продукта, обеспечивающего защиту фильтров от биообрастания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х14Мн-005).

Литература

1. Yoshino Y., Suzuki T., Nair B. // J. Membr. Sci. 2005. N 267. P. 8–17.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999. – 513 с.
3. Гембицкий П. А., Воицьева И. И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. Запорожье, 1998. – 42 с.
4. Добыш В. А., Коктыш Н. В., Тарасевич В. А. // ЖОХ. 2012. Т. 82, № 11. С. 1772–1777.
5. Добыш В. А., Курман П. В., Шабуня П. С. // ЖОХ. 2012. Т. 82, № 10. С. 1690–1694.
6. Макадун В. Н., Ратько А. И., Азаров С. М. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 1. С. 88–92.
7. Азаров С. М., Макадун В. Н., Китикова Н. В. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 2. С. 188–191.
8. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. М., 1976. – 200 с.
9. Воицьева И. И., Гембицкий П. А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М., 2009. – 304 с.
10. Ратько А. И., Иванец А. И., Азарова Т. А. // Защита металлов. 2008. Т. 44, № 2. С. 217–222.
11. Ратько А. И., Иванец А. И., Азаров С. М. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 7. С. 883–887.
12. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск, 1969. – 536 с.
13. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев, 1987. – 216 с.

14. *Воробьев Н. И., Малашенко И. Е., Люцко В. А.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные конденсированные фосфаты. Минск, 1993. – 258 с.
15. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991. – 536 с.
16. *Kauffman J. W.* // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 3541–3547.
17. *Akitt J. W., Greenwood N. N., Lestor G. D.* // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 2450–2457.

*V. A. DOBYSH, A. I. IVANETS, T. A. AZAROVA, D. BATSUREN, J. TUNSAG, J. OYUNTSETSEG,
J. GANBAATAR, V. A. TARASEVICH, V. E. AGABEKOV*

dobusch.w@mail.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ORGANIC-MINERAL BIOACTIVE COMPOSITES FOR PROTECTION OF CERAMIC FILTRATING MATERIALS

Summary

The method of obtaining hybrid organic biocidal structures through the interaction of the guanidine base with alumophosphates and copper hydroxy carbonate has been described. It is established that the reaction products consist of tripolyphosphates and pyrophosphates of aluminum forming ionic bonds with polyhexamethylene guanidine ions and copper (II). It is shown that when applied to the surface of a ceramic filter element at a temperature of 170 °C, a biocidal composite is fixed on them, on average, amounting to 50.0 wt. % of a product that provides the protection of filters from biofouling.

БИОЛОГИЯ

УДК 597:576.89(476.1)(285.2)

Е. И. БЫЧКОВА

**ГЕЛЬМИНТОФАУНА ЧУЖЕРОДНЫХ ВИДОВ РЫБ СЕМЕЙСТВА GOBIIDAE
В РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ БЕЛАРУСИ**

(Представлено членом-корреспондентом В. П. Семенченко)

НПЦ НАН Беларуси по биоресурсам, Минск

Поступило 18.02.2015

Введение. В последние десятилетия резко возросли темпы вселения чужеродных видов животных в водные экосистемы. Их появление негативно влияет на биологическое разнообразие, структуру и функционирование водных экосистем, а их паразиты представляют собой прямую угрозу рыбному населению. В настоящее время в водоемах Беларуси обитает 13 новых видов рыб [1]. Среди вселенцев особое место занимают представители семейства Gobiidae, многие из которых обладают сравнительно высоким «инвазионным» потенциалом. Наибольшее число видов данного семейства приурочено к обитанию в морских водах. Обитание в пресных водах характерно для небольшого числа видов.

По данным ихтиологических исследований на территории Беларуси [2], бычки относятся к группе видов, появившихся в водоемах в результате естественного расширения ареала по водотокам с территории Украины (Киевское водохранилище). Успех их инвазии определяется способностью представителей данного семейства в новом ареале обитать в широком диапазоне условий окружающей среды и местообитаний. В настоящее время на территории Беларуси обитает 5 видов бычков: *Neogobius fluviatilis* (Pallas, 1814) – бычок-песочник, *Neogobius gymnotrachelus* (Kessler, 1857) (*Mesogobius gymnotrachelus* (Kessler, 1857)) – бычок-гонец, *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1814) – бычок-кругляк, *Proterorhinus marmoratus* (Pallas, 1814) – бычок-цуцик, звездчатая пуголовка *Benthophilus stellatus* (Sauvage, 1874).

Отличительной особенностью фауны паразитических червей ряда представителей семейства Gobiidae в историческом ареале является смешанная гельминтофауна, где присутствуют как солоноватоводные и морские, так и пресноводные виды гельминтов, что обусловлено неоднородностью условий обитания рыб [3]. В связи с этим возникает несомненный интерес к процессам адаптации паразитических организмов к обитанию в новых условиях и к последствиям их вселения для паразитофауны аборигенных видов рыб в водоемах Беларуси. Поскольку представители семейства Gobiidae не являются промысловыми видами рыб, и появились они в наших водоемах совсем недавно, специальные исследования их паразитофауны на территории Беларуси не проводились. В литературе имеются лишь фрагментарные данные по зараженности гельминтами бычка-песочника в естественных водоемах [4]. Все вышеизложенное и определило актуальность наших исследований в данном направлении.

Материалы и методы исследований. Материалом для настоящего сообщения послужили отловы рыб мелкочаеистым неводом в бассейне рек Днепр (д. Нижние Жары), Припять (г. Микашевичи), Виляя в весенне-летний период 2010–2013 гг. Полное паразитологическое вскрытие рыб проведено по стандартным методикам [5]. Видовое определение червей проводилось с помощью определителя паразитов пресноводных рыб СССР и определителя метацеркарий трематод [6]. Всего на наличие гельминтов обследовано 280 экземпляров 4 видов бычков (бычок-песочник, бычок-цуцик, бычок-кругляк, бычок-гонец).

Результаты и их обсуждение. Анализ результатов гельминтологических исследований показал, что фауна паразитических червей рыб семейства Gobiidae на территории Беларуси пред-

ставлена 14 видами (*Schistocephalus gasterosteus*, larvae Muller, 1776; *Proteocephalus* sp.; *Phyllodistomum simile* Nybelin, 1926; *Diplostomum spathaceum*, larvae (Rudolphi, 1819); *Diplostomum gobiorum*, larvae Shigin, 1965; *Diplostomum chromatophorum*, larvae (Brown, 1931); *Diplostomum* sp.; *Cotylurus pileatus*, larvae (Rudolphi, 1802); *Plagioporus skrjabini* Kowal, 1951; *Crowcrocaecum skrjabini* (Iwanitzky, 1928); *Contraecaecum aduncum* (Rudolphi, 1802); *Spirurata* sp.; *Ascaridata* sp.; *Acanthocephalus lucii* (Muller, 1776)).

В процентном отношении это выглядит следующим образом: цестоды – 14,3 %, трематоды – 57,1, акантоцефалы – 7,2 и нематоды – 21,4 %. Две нематоды определены только до отряда (*Spirurata* sp, *Ascaridata* sp.). Среди зарегистрированных паразитических червей наиболее широко представлены трематоды, для большинства из них представители семейства Gobiidae являются вторыми промежуточными хозяевами в их жизненных циклах. Три вида трематод *D. gobiorum*, *D. chromatophorum*, *P. skrjabini* и 1 вид нематод – *C. aduncum* являются новыми для фауны гельминтов рыб Беларуси. При этом следует отметить, что 2 вида – *D. gobiorum*, *D. chromatophorum* регистрируются у бычков в нативном ареале [3], а для территории Беларуси они являются чужеродными видами. Данные виды трематод имеют сложные циклы развития, где рыбы являются вторым промежуточным хозяином. Первым промежуточным хозяином для них служат прудовики (*Limnaea stagnalis*, *L. ovata*, *L. palustris*), а облигатными дефинитивными хозяевами – чайки и крачки. Что касается *P. skrjabini*, то половозрелые трематоды паразитируют у сомов и бычков. Дальнейшее их развитие осуществляется с участием моллюсков-неритид (*Theodoxus fluviatilis*) и рачков-бокоплавов. Нематода *C. aduncum*, паразитирующая в различных внутренних органах рыб (печени, желудке, пищеводе), развивается с участием промежуточных хозяев, которыми являются веслоногие рачки (*Acartia biflora*, *Eurotemora affinis*).

Следует подчеркнуть, что новые для Беларуси виды паразитов, являясь полигостальными, могут паразитировать у широкого круга хозяев. При этом на нашей территории обитают необходимые для развития данных паразитов виды промежуточных и окончательных хозяев, что может служить предпосылкой для успешного завершения их жизненного цикла. По литературным данным, эти виды являются опасными паразитами, способными вызывать массовую гибель гидробионтов. Так, метареркарии трематоды *D. chromatophorum*, вызывающие диплостомоз «А», способны паразитировать у плотвы, уклеи, жереха, красноперки, линя, щуки, окуня и др., нанося огромный ущерб рыбному хозяйству. Нематода *C. aduncum* также характеризуется широким спектром хозяев, а при сильном заражении значительно ухудшает товарные качества рыбы. Что же касается остальных видов трематод, то они являются обычными видами гельминтов для аборигенных видов рыб и, вероятно, заражение ими представителей семейства Gobiidae осуществляется при совместном их обитании с нативными видами рыб в водотоках Беларуси.

Результаты исследований показали, что наибольшим видовым разнообразием на территории Беларуси характеризуется гельминтофауна бычка-песочника. Это обусловлено тем, что бычок-песочник является первым чужеродным видом бычков, зарегистрированным в 1936 г. в реках Днепр и Сож [2] и на сегодняшний день характеризуется достаточно широким распространением. Паразитофауна бычка-песочника в наших исследованиях представлена 6 видами гельминтов – *S. gasterostei*, larvae, *Proteocephalus* sp., *P. simile*, *D. spatheceum*, larvae, *C. pileatus*, larvae, *A. lucii*. Три вида (*Proteocephalus* sp., *S. gasterostei*, larvae, *P. simile*) в фауне бычка-песочника являются для него новыми, приобретенными уже в водоемах Беларуси. Виды *D. spatheceum*, *C. pileatus* в личиночной форме паразитируют в водоемах Беларуси у аборигенных видов рыб (европейская и украинская миноги, чудский сиг, балтийская ряпушка, обыкновенная щука, елец, язъ, судак и др.). Для данных видов гельминтов бычок-песочник является промежуточным хозяином, равно как и для видов *Proteocephalus* sp., *S. gasterostei*, larvae. У бычков-песочников, пойманных в бассейне реки Днепр, нами установлено паразитирование метареркарий *Diplostomum* sp., а также неизвестных двух видов нематод – *Spirurata* sp., *Ascaridata* sp. Данные виды паразитов являются новыми, ранее не регистрируемыми у рыб на территории Беларуси. По результатам наших исследований и литературным данным, на сегодняшний день у бычка-песочника в водоемах Беларуси паразитирует 9 видов гельминтов. Безусловно, это далеко не полный список паразитических червей.

На территории Беларуси бычок-цуцик впервые обнаружен в 2007 г. в верхнем течении р. Припять в одном из старичных водоемов. К настоящему времени он регистрируется на многих участках р. Припять, а также в нижнем течении р. Днепр, однако численность его невысокая. Проведенные гельминтологические исследования впервые на территории Беларуси выявили у бычка-цуцика 3 вида паразитических червей. Это половозрелые трематоды *P. skrjabini* и *C. skrjabini*, паразитирующие в кишечнике рыб, и личиночные формы трематод – метацеркарии *Diplostomum* sp., обнаруженные в хрусталике глаз бычка-цуцика. Следует отметить, что трематода *C. skrjabini* регистрируется у рыб аборигенной фауны (обыкновенная щука, речной голяк, плотва, лещ и др.), тогда как *P. skrjabini* является новым для территории Беларуси видом трематод.

Бычок-кругляк и бычок-голец, попавшие на территорию Беларуси путем естественного расселения, относятся к группе поздних инвазивных видов, проникших в наши водоемы после введения в строй Киевского водохранилища. В результате проведенных исследований, у бычка-кругляка в р. Припять зарегистрировано 2 вида паразитов. Это нематода *C. aduncum*, паразитирующая в кишечнике рыбы, и специфичный для бычков вид метацеркарий диплостом – *D. gobiorum*. Данные виды паразитов впервые нами обнаружены у бычка-кругляка на территории Беларуси. Они также являются новыми видами для гельминтофауны рыб Беларуси.

Паразитофауна бычка-гонца представлена 3 видами гельминтов. Это метацеркарии трематод *D. spathaceum*, *D. chromatophorum* и нематода *C. aduncum*. Как указывалось выше, метацеркарии *D. spathaceum* регистрируются на территории Беларуси у широкого круга аборигенных видов рыб. Виды *D. chromatophorum* и *C. aduncum* являются новыми для фауны паразитов Беларуси.

Заключение. Таким образом, на территории Беларуси фауна паразитических червей рыб семейства Gobiidae на сегодняшний день представлена 14 видами, среди которых 4 вида (*D. gobiorum*, *D. chromatophorum*, *P. skrjabini*, *C. aduncum*) являются новыми для Беларуси. Представители семейства Gobiidae, будучи инвазивными видами для территории Беларуси, участвуют в поддержании численности ряда видов гельминтов (*D. spathaceum*, *C. skrjabini*, *C. pileatus*, *A. lucii* и др.) широко распространенных аборигенных видов рыб. Следует отметить, что гельминтофауна рыб семейства Gobiidae на данный момент времени остается слабо изученной на территории Беларуси. Однако уже сегодня можно наметить основные тенденции в ее формировании в зоне инвазии: во-первых, участие представителей семейства Gobiidae в поддержании численности паразитов аборигенных видов рыб и расширении круга хозяев нативных видов паразитических червей, во-вторых, освоение чужеродными видами гельминтов новых хозяев в водных экосистемах Беларуси.

Литература

1. Semenchenko V., Grabowska J., Grabowski M. et al. // Oceanological and Hydrobiological Studies. 2011. Vol. 41, N 1. P. 57–67.
2. Ризевский В. К., Ермолаева И. А. // Проблемы сохранения биологического разнообразия и использования биологических ресурсов. Материалы II-й междунар. науч.-практ. конф. Минск, 2012. С. 495–497.
3. Ибрагимов Ш. Р. Паразиты и болезни рыб Каспийского моря (эколого-географический анализ, эпизоотологическая и эпидемиологическая оценка). Баку: Изд-во «Элм», 2011. – 400 с.
4. Петрушевский Г. К., Позднякова М. Н., Шульман М. Н. // Изв. Всесоюзного научно-исследовательского ин-та озерного и речного рыбного хозяйства. 1957. Т. 42. С. 337–338.
5. Быховская-Павловская И. Е. Паразиты рыб. Руководство по изучению: Методы зоологических исследований. Л.: Наука, 1985. – 121 с.
6. Судариков В. Е., Ломакин В. В., Атаев А. М., Семенова Н. Н. Метацеркарии трематод – паразиты рыб Каспийского моря и дельты Волги. М., 2006. Т. 2. – 183 с.

E. I. BYCHKOVA

bychkova@biobel.bas-net.by

HELMINTH FAUNA OF THE INVASIVE SPECIES OF GOBIIDAE FAMILY FISHES IN RESERVOIRS OF BELARUS

Summary

In the territory of Belarus the fauna of parasitic worms of the fishes of the family Gobiidae is represented by 14 species today, including 4 species (*D. gobiorum*, *D. chromatophorum*, *P. skrjabini*, *C. aduncum*) that are new for Belarus. Representatives of the fishes of the family Gobiidae, being invasive species for the territory of Belarus, are involved in maintaining populations of some species of helminths (*D. spathaceum*, *C. skrjabini*, *C. pileatus*, *A. lucii* and others) of common native fish species. It should be noted that the helminth fauna of the fishes of the family Gobiidae thus far remains poorly explored in the territory of Belarus.

УДК 577.342

Е. В. ВЯЗОВ, член-корреспондент Н. В. ШАЛЫГО

ВЛИЯНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА СВЕТОДИОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТНЫХ ФЕРМЕНТОВ И НАКОПЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ БЕЛКОВ В РАСТЕНИЯХ ОГУРЦА (*CUCUMIS SATIVUS L.*)

Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск

Поступило 23.03.2015

Введение. Растения в ходе эволюции развили сложнейшие системы и механизмы, воспринимающие внешние сигналы, модифицирующие их метаболизм. Одним из ключевых факторов внешней среды, влияющим на этот процесс, является свет. В настоящее время выявлено четыре типа растительных фоторецепторов, поглощение квантов света которыми запускает каскад сигнальных процессов. Красный и дальний красный свет поглощают фитохромы (PHYA-PHYE), ультрафиолет А и синий свет поглощают криптохромы (CRY1, CRY2), фототропины (PHOT1, PHOT2) и так называемые zeitlupe-рецепторы (ZTL и др.) [1]. Последняя группа фоторецепторов участвует только в настройке циркадных ритмов растения. Посредством фитохромов, криптохромов и фототропинов регулируются процессы роста, развития, дыхания, фототропизма и гравитропизма, с их участием оптимизируется ассимиляция световой энергии. В качестве фоторецептора могут также выступать молекулы хлорофилла реакционных центров фотосистем, не только инициирующие процессы фотосинтеза, но и опосредующие светозависимую регуляцию редокс-статуса пула пластохинона, которая приводит к модификации экспрессии генов, кодирующих белки фотосистем [2]. При естественном дневном либо при искусственном освещении равной интенсивности лишь часть поглощённой световой энергии потребляется на фотосинтез [2]. Энергия, которая не используется для фиксации CO₂, называется избыточной энергией возбуждения и либо напрямую рассеивается в ходе работы защитного механизма нефотохимического тушения флуоресценции хлорофилла, либо в виде возбуждённых электронов передаётся на молекулярный кислород. Последний механизм приводит к образованию активных форм кислорода (АФК), обладающих высокой реакционной способностью и выполняющих сигнальную функцию [2]. Кроме того, АФК образуются в ходе протекания целого ряда метаболических процессов в норме [3]. При избыточной генерации АФК, наблюдаемой в условиях действия экстремальных факторов внешней среды, развивается окислительный стресс, характеризующийся модификацией основных биомолекул, что приводит к повреждению клеточных мембран, а в отдельных случаях к гибели клеток, тканей и растительного организма в целом. Известно, что накопление АФК сопровождается увеличением активности антиоксидантной системы, проявляющимся в повышении уровней низкомолекулярных антиоксидантов и активности антиоксидантных ферментов. В литературе имеются данные о накоплении АФК и функционировании антиоксидантной системы при действии внешних факторов различной природы [3], однако влияние узкополосного освещения, в том числе и светодиодного, на указанные процессы изучено недостаточно.

В ответ на действие внешних стимулов в клетках растений возрастает содержание стрессовых белков, таких как молекулярные шапероны и антимикробные белки (PR-белки). Антимикробные белки синтезируются в растительной клетке при поражении растений грибами, вирусами, бактериями, а также проникновении нематод и насекомых. Показано, что в растениях арабидопсиса свет высокой интенсивности активирует экспрессию генов, кодирующих антимикробные PR-белки. Имеются данные о том, что именно красный свет стимулирует экспрессию PR-белков

и позволяет арабидопсису формировать системную устойчивость к действию патогенов [2]. В условиях затенения, когда в спектре освещения повышена доля дальнего красного света и снижена доля собственно красного света, наблюдается снижение устойчивости растения к биотическим стрессовым факторам, что косвенно связано с необходимостью перераспределения энергетических ресурсов с защитной системы на процессы роста для реализации стратегии избегания тени [4]. Одним из ключевых белков-шаперонов является белок теплового шока (БТШ70), который присутствует во всех клеточных компартаментах и представлен как индуцибельными, так и конститутивными формами белка. БТШ70 стабилизирует структуру функциональных белков. Его содержание возрастает при разных видах стресса [5], в то же время информация о влиянии светодиодного излучения на накопление БТШ70, а также PR-белков практически отсутствует.

Ранее на растениях огурца нами было показано, что узкополосное излучение красных и синих светодиодов воспринимается растительным организмом как стрессовый фактор, приводящий к накоплению АФК, интенсификации перекисного окисления липидов, а также к активации под красными и ослаблению под синими светодиодами функционирования аскорбат-глутатионового цикла, участвующего в детоксикации пероксида водорода (H_2O_2) [6; 7]. При этом изменение спектральных характеристик листьев и содержания структурных белков указывает на разнонаправленное светоспецифичное изменение стехиометрии фотосистемы 1 и фотосистемы 2 под синим или красным светом, которое нивелировалось при использовании красного, синего и жёлтого излучения одновременно [8]. Представляло существенный интерес изучить влияние спектрального состава светодиодного излучения на другие компоненты защитной системы, уделяв особое внимание антиоксидантным ферментам и стрессовым белкам.

Цель работы – изучение активности супероксиддисмутазы (СОД), каталазы и фенольных пероксидаз, а также содержания молекулярных шаперонов (БТШ70) и экспрессии генов, кодирующих антимикробные белки (PR-1), в условиях освещения красными, синими, жёлтыми и голубыми светодиодами.

Объект и методы исследования. В опытах использовали растения огурца (*Cucumis sativus* L.) тепличного сорта «Кураж», районированного в Республике Беларусь, выращенные в лабораторных условиях под люминесцентными лампами Philips TL-D 36W/765 в режиме 14 ч света (5 Вт/м^2) и 10 ч темноты при температуре $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $65 \pm 5 \%$ до появления зачатка первого листа, что составляло в среднем 8 сут. Затем растения непрерывно освещали, используя светильники с красными (630–650 нм, вариант «Красный») или синими (450–465 нм, вариант «Синий») светодиодами, красными и синими светодиодами одновременно в соотношении 2 : 1 (вариант «Кр.+Синий»), либо красными, синими, жёлтыми (590–595 нм) и голубыми (465–485 нм) в соотношении 3 : 3 : 1 : 1 соответственно (вариант «Кр.+С+Ж+Г»), до полного развития первого листа (8 сут.). Контролем служили растения огурцов, выращенные в указанном выше световом режиме и далее непрерывно освещаемые в течение 8 сут. белым светом люминесцентной лампы (вариант «Белый»). В светильниках использовали светодиоды XLamp фирмы Cree. Все светильники были выравнены по интенсивности освещения, составлявшей 5 Вт/м^2 . Во всех экспериментах для анализа брали первый лист.

Определение активности отдельных изоформ СОД и ее общей активности проводили с помощью нативного гель-электрофореза, как описано в [9]. Активность фенольных пероксидаз (ФПО) определяли по потреблению гваякола в водных экстрактах листьев в присутствии H_2O_2 [10], активность каталазы – по скорости разрушения H_2O_2 в экстрактах листьев в присутствии ингибитора пероксидаз [9]. Содержание БТШ70 определяли с помощью денатурирующего гель-электрофореза и иммуноблотинга [11], используя первичные антитела к белкам БТШ70 и вторичные антитела, конъюгированные со щелочной фосфатазой фирмы Agrisera (Швеция). Экспрессию гена *PR-1*, кодирующего антимикробный белок PR-1, определяли с помощью полимеразной цепной реакции (ПЦР) как описано в [12] с применением олигонуклеотидных праймеров (прямой 5'GACGCCTCAACGACTGTAGG3' и обратный 5'CAGCCGCACATGTATTGGTC3'), рассчитанных нами в программе Vector NTI (Invitrogen Corp.). В качестве гена-нормализатора использовался ген *18S rRNA*, праймеры для которого взяты из [12]. Праймеры синтезированы в Институте биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси.

Анализ продуктов электрофореза и иммуноблотинга проводили в программе TotalLab v.2.01. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Uvikon 931 фирмы Kontron (Германия), для центрифугирования использовали центрифугу с охлаждением Sigma 1-15K (Sigma, Германия), электрофорез проводили на установке Mighty Small II (Amersham Biosciences, США). При определении активности ферментов и низкомолекулярных антиоксидантов использовали реактивы фирмы Sigma (США). Все данные представлены как средние арифметические и их стандартные отклонения, вычисленные из трех независимых опытов. Статистическую обработку данных проводили в программе SigmaPlot 11.2.

Результаты и их обсуждение. В растениях огурца под излучением красных светодиодов общая активность СОД, участвующей в детоксикации супероксидного анион-радикала ($O_2^{\bullet-}$), возрастала на 32 %, а при использовании синих – напротив, снижалась на 35 % по сравнению с контролем (рис. 1, а). Негативное действие синего излучения на активность СОД было менее выражено при совместном использовании красных и синих светодиодов, а в варианте «Кр.+С+Ж+Г» активность фермента практически полностью нормализовалась. Анализ отдельных изоформ СОД показал, что в контрольных растениях активность цитозольной Cu/Zn-СОД (*цит*СОД), митохондриальной Mn-СОД (*мит*СОД) и хлоропластной Cu/Zn-СОД (*хл*СОД) различалась и составляла 20, 29 и 51 % от общей активности фермента соответственно (рис. 1, б). В опытных растениях под излучением красных светодиодов активность *цит*СОД повышалась на 42 %, *хл*СОД на 33 %, в то время как активность *мит*СОД не изменялась. При использовании синих светодиодов активность всех трех изоформ СОД, в особенности *цит*СОД, снижалась по сравнению с контролем. Совместное применение красных и синих светодиодов (вариант «Кр.+Синий») снижало негативное действие синего излучения на активность изученных изоформ СОД, а в варианте «Кр.+С+Ж+Г» активность *цит*СОД, *мит*СОД и *хл*СОД приближалась к контролю. Из представленных данных видно, что повышение общей активности СОД под излучением в красной области было обусловлено активацией фермента в цитозоле и в хлоропластах, а ингибирующее действие синего излучения затрагивало активность СОД, локализованную как в цитозоле и хлоропластах, так и в митохондриях, что в свою очередь указывает на повышенную и пониженную генерацию $O_2^{\bullet-}$ в указанных клеточных компартментах под красным и синим узкополосным излучением соответственно.

СОД считается прооксидантным ферментом, так как в ходе детоксикации $O_2^{\bullet-}$ образуется другая АФК – H_2O_2 . Ранее мы показали стимуляцию активности аскорбатпероксидазы (АПО) в растениях огурца под красными светодиодами, что коррелировало с повышенным уровнем H_2O_2 (субстрата АПО) и снижением активности АПО на фоне относительно высокого содержания пероксида водорода при использовании синих светодиодов [6; 7]. Модифицирующее действие узкополосного синего излучения на активность АПО при высоком уровне H_2O_2 могло быть обуслов-

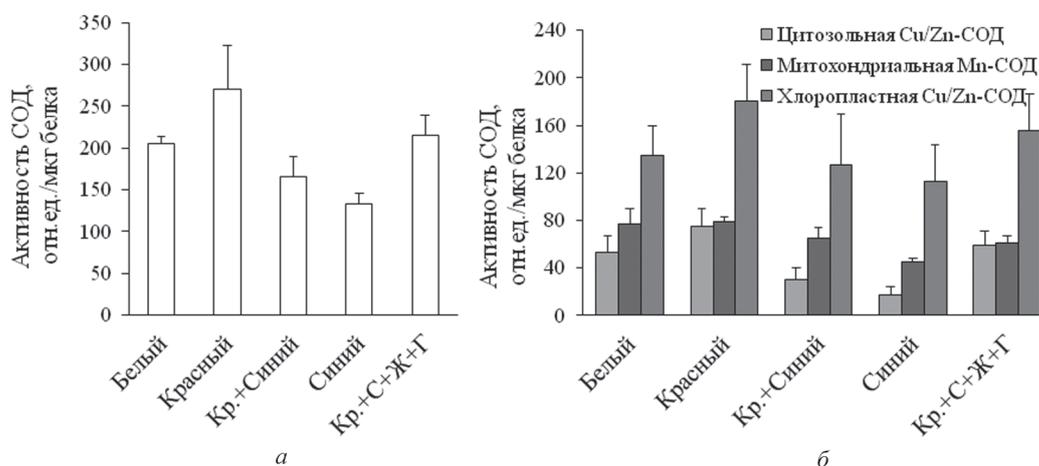


Рис. 1. Изменение общей активности СОД (а) и активности отдельных изоформ СОД (б) в листьях огурца при узкополосном освещении разного спектрального состава (варианты «Красный», «Синий», «Кр.+Синий», «Кр.+С+Ж+Г») или освещении люминесцентной лампой (вариант «Белый»)

лено либо негативным влиянием на фермент самого синего излучения либо активацией других антиоксидантных ферментов, участвующих в детоксикации пероксида водорода. Такими ферментами могли быть каталаза и группа пероксидаз, использующих фенольные соединения в качестве донора электрона в ходе своего функционирования – фенольные пероксидазы (ФПО).

Изучение ФПО показало, что их высокая активность, как и в случае с СОД, наблюдается при освещении красными светодиодами (на 95 % выше контроля), и низкая (на 47 % ниже контроля) – при освещении синими светодиодами (рис. 2, а). В вариантах «Кр.+Синий», «Кр.+С+Ж+Г» активность фермента приближалась к контролю. В отличие от СОД и ФПО активность каталазы при использовании красных светодиодов в листьях огурца снижалась в среднем на 16 % (рис. 2, б), а при использовании синих светодиодов как отдельно, так и совместно с красными, а также в варианте «Кр.+С+Ж+Г», активность фермента была выше контроля. Тем не менее, последний вариант характеризовался несколько меньшей активностью каталазы по сравнению с вариантами «Синий» и «Кр.+Синий».

Принимая во внимание данные, полученные нами ранее по активности АПО [7] и уровню H_2O_2 [6], а также результаты данной работы по активности СОД и ФПО можно сделать вывод, что при использовании красного узкополосного излучения имеет место стимуляция антиоксидантной защиты растения огурца, в основе которой лежит накопление АФК, в то время как снижение активности антиоксидантных ферментов под синими светодиодами на фоне высокого уровня H_2O_2 вероятно обусловлено ингибирующим действием синего света. В отношении каталазы известно, что в условиях стресса наблюдается снижение её активности [13]. Более того, было высказано предположение о том, что негативная регуляция синтеза каталазы может быть частью процессов, необходимых для накопления АФК внутри клетки и последующей индукции синтеза таких сигнальных веществ, как салициловая кислота, запускающая экспрессию генов защитных белков [4]. Зарегистрированное нами повышение активности каталазы в вариантах «Синий» и «Кр.+Синий» вероятно вызвано необходимостью утилизации H_2O_2 , эффективно накапливающегося при таком освещении [6], на фоне ослабления пероксидазной системы, выраженного снижением активности ФПО (рис. 2, а) и АПО [7].

Для полноты представления об особенностях функционирования защитной системы растения в условиях освещения различного спектрального состава мы изучили накопление стрессовых белков (БТШ70 и PR-1). Выявлено увеличение содержания БТШ70 при использовании светильников с одной спектральной полосой излучения. Под красными светодиодами возрастание количества БТШ70 составило 44 %, а под синими – 49 % (таблица). В вариантах «Кр.+Синий» и «Кр.+С+Ж+Г» четко просматривалась тенденция приближения содержания БТШ70 к контрольной величине. Следовательно, в условиях освещения с высокой долей красного либо синего света стимулируется накопление БТШ70, что, вероятно, является неспецифическим ответом на стрессовое воздействие узкополосного излучения.

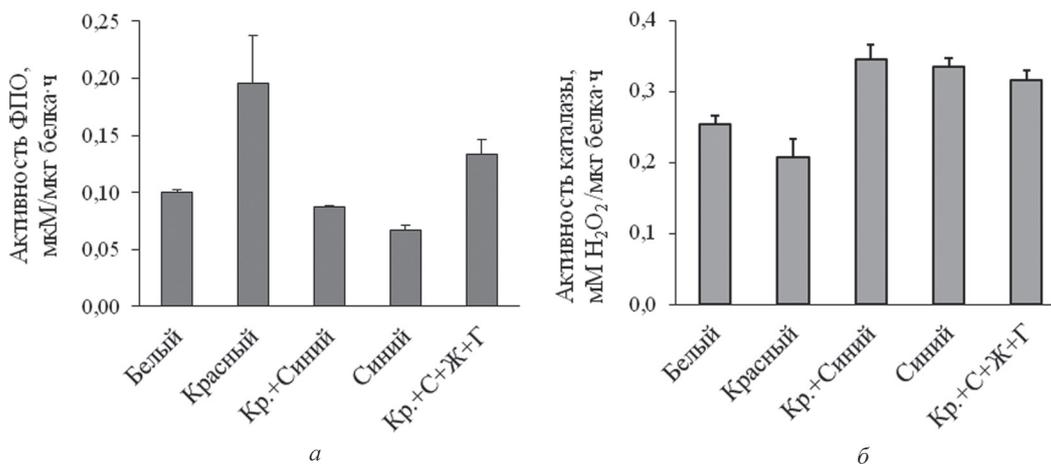


Рис. 2. Изменение активности ФПО (а) и каталазы (б) в листьях огурца при узкополосном освещении разного спектрального состава (варианты «Красный», «Синий», «Кр.+Синий», «Кр.+С+Ж+Г») или освещении люминесцентной лампой (вариант «Белый»)

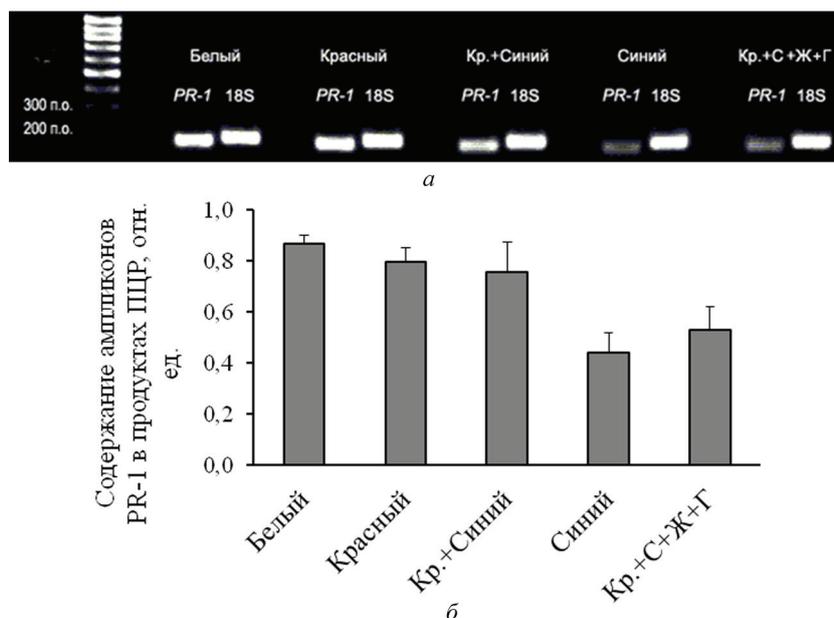


Рис. 3. Электрофореграмма продуктов ПЦР с праймерами для гена *PR-1* и для гена-нормализатора *18S rRNA* (а) и уровень экспрессии гена *PR-1* в листьях огурца при использовании светодиодов (варианты «Красный», «Кр.+Синий», «Синий», «Кр.+С+Ж+Г») и люминесцентной лампы (вариант «Белый») для освещения растений (б)

PR-белки играют значительную и разнообразную роль при патогенезе, являясь участниками сигнальных систем, катализируя образование вторичных мессенджеров и вызывая повреждения мембран патогенов [14]. Наиболее распространённым PR-белком является белок PR-1. Анализ уровня экспрессии гена, кодирующего белок PR-1, показал, что во всех изученных вариантах регистрируются ампликоны гена *PR-1* (рис. 3, а). При этом уровень экспрессии гена был наиболее высоким в контроле, т. е. при использовании белого света. Под узкополосным красным светом отдельно и при совместном использовании красных и синих светодиодов уровень экспрессии *PR-1* приближался к контролю. Так, под красными светодиодами он составил 91 % от контроля, а в варианте «Кр.+Синий» – 87 % от контроля (рис. 3, б). В то же время в варианте «Синий» уровень экспрессии *PR-1* был низким и составил лишь половину от контроля. Стоит отметить, что данный вариант был единственным, не получавшим красного света. Другими словами, красный свет (630–650 нм) оказался необходимым для нормальной экспрессии гена, кодирующего белок PR-1, что согласуется с данными работы [15].

Закключение. Показано, что в условиях светодиодного излучения в красной области в листьях огурца активируются СОД, участвующая в детоксикации супероксидного анион-радикала, и ФПО, потребляющие пероксид водорода, что обусловлено накоплением $O_2^{\bullet-}$ и H_2O_2 соответственно. Светодиодное излучение в синей области, напротив, приводит к неспособности растения развить АФК-индуцируемую активацию защитной системы, что проявляется в ингибировании активности СОД и ФПО на фоне относительно высокого уровня АФК. При совместном действии красного и синего излучения негативный эффект синего света частично снимается, а использование красного, синего, голубого и желтого излучения практически полностью нормализует функционирование СОД и ФПО. Установлено, что синий и красный узкополосный свет практически в равной степени повышает содержание стрессового белка (молекулярного шаперона БТШ70), однако понижает, в особенности излучение в синей области, уровень экспрессии анти-

Содержание БТШ70 в листьях огурца при узкополосном освещении разного спектрального состава (варианты «Красный», «Синий», «Кр.+Синий», «Кр.+С+Ж+Г») или освещении люминесцентной лампой (вариант «Белый»)

Вариант	Содержание БТШ70, отн.ед/мкг белка
Белый	296 ± 9
Красный	427 ± 42
Кр.+Синий	322 ± 17
Синий	440 ± 34
Кр.+С+Ж+Г	399 ± 25

микробного белка PR-1, что указывает на ослабление антипатогенной защиты. Полученные результаты следует учитывать при разработке и практическом использовании светодиодных осветителей для выращивания растений.

Литература

1. *Kami C.* et al. // *Current Topics in Developmental Biology*. 2010. Vol. 91. P. 29–66.
2. *Karpiński S.* et al. // *Plant, Cell and Environment*. 2013. Vol. 36, N 4. P. 733–905.
3. *Foyer C. H., Noctor G.* // *Plant, Cell and Environment*. 2005. Vol. 28. P. 1056–1071.
4. *Kangasjärvi S.* et al. // *J. of Experimental Botany*. 2012. Vol. 63, N 4. P. 1619–1636.
5. *Mayer M. P., Bukau B.* // *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2005. Vol. 62. P. 670–684.
6. *Вязов Е. В., Шалыго Н. В.* // *Весті НАН Беларусі. Сер. біял. навук.* 2013. № 2. С. 71–74.
7. *Вязов Е. В.* и др. // *Весті НАН Беларусі. Сер. біял. навук.* 2014. № 1. С. 78–83.
8. *Viazau Y. V.* et al. // *J. of Applied Spectroscopy*. 2015. Vol. 81, N 6. P. 1019–1024.
9. *Дремук И. А., Шалыго Н. В.* // *Весті НАН Беларусі. Сер. біял. навук.* 2012. № 2. С. 80–85.
10. *Pütter J.* // *Methods of Enzymatic Analysis* / ed. H. U. Bergmeyer. Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1974. Vol. 2. P. 685–690.
11. *Jansson S.* et al. // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1997. Vol. 1320, N 3. P. 297–309.
12. *Доманская И. Н.* и др. *Технология ДНК-типирования генов устойчивости ячменя к засухе: методические указания.* Минск: Право и экономика, 2011. – 31 с.
13. *Шалыго Н. В.* и др. // *Физиология растений*. 2012. Т. 59, № 6. С. 746–755.
14. *Ebrahim S.* et al. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances* / ed. by A. Méndez-Vilas. Formatex, 2011. P. 1043–1054.
15. *Wang H.* et al. // *European J. of Plant Pathology*. 2010. Vol. 127. P. 125–135.

Y. V. VIAZAU, N. V. SHALYGO

viazau@yahoo.com

EFFECT OF THE SPECTRAL COMPOSITION OF LED LIGHTING ON THE ACTIVITY OF ANTIOXIDANT ENZYMES AND THE DEFENSIVE PROTEIN CONTENT IN CUCUMBER PLANTS (*CUCUMIS SATIVUS* L.)

Summary

Red narrow-band lighting activates superoxide dismutase and phenolic peroxidases in the leaves of cucumber plants. In contrast, blue narrow-band lighting inhibits the activity of these enzymes. Under the combined action of red and blue light the negative effect of blue light on the activity of superoxide dismutase and phenolic peroxidases is partially eliminated while the use of red, blue, light-blue, and yellow light at the same time normalizes its functioning almost completely. It is found that blue and red narrow-band lighting increases the stress protein HSP70 content to almost the same extent and decreases (especially blue light) the expression level of antimicrobial protein PR-1. The results obtained should be considered during development and practical usage of LED illuminators for the plant growing.

МЕДИЦИНА

УДК 615.28:582.682:616.9-089

А. В. ФРОЛОВА¹, А. Н. КОСИНЕЦ¹, И. Н. ДУБИНА², А. Г. ДЕНИЖЕНКО³, А. П. МОРЫГАНОВ⁴

ПЕРЕВЯЗОЧНЫЕ СРЕДСТВА, ОБРАБОТАННЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ НАНОКОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

(Представлено академиком И. Д. Волотовским)

¹Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет²НИИ прикладной ветеринарной медицины и биотехнологии, Витебск³НИЦ «Плазмотег», Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск⁴Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново

Поступило 11.03.2015

Введение. Хирургическая инфекция в современных условиях остается одной из наиболее сложных и актуальных, государственно важных проблем практической медицины и биологии [1–8]. Социально-экономическую значимость представляет ежегодно отмечаемое увеличение числа гнойно-воспалительных заболеваний и послеоперационных осложнений, в большинстве случаев тяжело протекающих и не поддающихся традиционному лечению. Микробиологические исследования демонстрируют высокий, постоянно прогрессирующий уровень антибиотикорезистентности у вегетирующих в хирургических стационарах возбудителей [9–13]. Зачастую это обусловлено микробными биопленками, с формированием которых они приобретают качественно новые свойства по сравнению с планктонной формой [14–18]. Поэтому на сегодняшний день особую актуальность представляет поиск новых антимикробных агентов, к которым еще не адаптированы микроорганизмы.

Поскольку лечение ран под повязкой остается наиболее доступным и экономически выгодным методом, в последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к разработке и внедрению современных перевязочных средств с антимикробным эффектом. При этом принципиально новым направлением выступает использование наночастиц металлов для придания специфических свойств модифицированным ими материалам [19–24]. Белорусский рынок перевязочных средств, к сожалению, представлен в основном зарубежными изделиями. Для решения данной проблемы требуется создание таких средств из тканых и нетканых натуральных и синтетических текстильных материалов, трикотажных полотен отечественных производителей. Стойкая мировая тенденция к увеличению спроса на гигроскопичные целлюлозные материалы и изделия на их основе, резкое колебание цен на импортируемый хлопок обуславливают возрастание стратегического значения льняной сырьевой базы.

Цель работы – обоснование перспективности использования отечественного сырья для производства импортозамещающих перевязочных средств с антимикробным эффектом, обусловленным биологически активными нанокomпозитными материалами.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования явились 157 образцов основного ассортимента натуральных и синтетических текстильных материалов, трикотажных и нетканых полотен, представленных ведущими производителями концерна «Беллепром» (ОАО «Моготекс», ОАО «Лента», ОАО «Витебский комбинат шелковых тканей», РУПТП «Оршанский льнокомбинат», РУП «Светлогорское производственное объединение «Химволокно»). Материалы имели в составе 100 % вискозу, 100 % лен, 100 % полиамид, 100 % полиэфир, 100 % хлопок, трикотаж, а также смеси – льносодержащие, хлопкосодержащие, полиамид-полиэфирные. Сотрудниками НИЦ «Плазмотег» ФТИ НАН Беларуси (г. Минск) и ООО «Элком» (г. Витебск) ме-

тодами вакуумно-дугового и вакуумного ионно-плазменного магнетронного напыления на ткани были нанесены наночастицы размером 5–100 нм и микрочастицы размером 0,125–0,500 мкм алюминия, меди, никеля, серебра, титана, цинка. При этом напыление частицами меди прошли 52 образца, серебра – 14, титана – 13, алюминия, никеля, цинка – по 1. В качестве углеродного сорбента использован нетканый материал «Карбопон». Раствором серебросодержащей дисперсии «iSys AG» в различной концентрации были пропитаны 56 образцов материалов в условиях ОАО «Лента» и РУПТП «Оршанский льнокомбинат»; обработку наночастицами серебра прошли 14 образцов нетканых льносодержащих материалов в условиях Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН (ИХР РАН).

In vitro сравнительное изучение антимикробной активности материалов проведено на типовых штаммах *S. aureus* ATCC 25923, *B. subtilis* ATCC 6633, *E. coli* 026, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *P. vulgaris* ATCC 4636, *P. mirabilis* ATCC 25933, *K. pneumoniae* ATCC 13883, *A. baumannii* ATCC 17978, *C. albicans* ATCC 10231 и их клинических изолятах, полученных из патологического материала пациентов с гнойно-воспалительными заболеваниями, находившихся на лечении в Республиканском научно-практическом центре «Инфекция в хирургии», УЗ «Витебский областной клинический специализированный центр», отделении оториноларингологии УЗ «Витебская областная клиническая больница». Микроорганизмы идентифицированы на автоматизированном биохимическом анализаторе АТВ Expression фирмы «bioMerieux» с использованием стрипов. Чувствительность микроорганизмов к металлизированным тканям определена методом диффузии в агар [25].

In vivo изучение биологической активности разработанных перевязочных средств и их составляющих компонентов проведено на модели гнойной раны у крыс. Каждому животному в рану вводили 2 мл суточной культуры штамма *S. aureus* ATCC 25923, содержащей 1 млрд микробных тел в 1 мл. В опытной группе лечение ран проводили ежедневными перевязками с испытываемым разработанным образцом, в контрольной группе использовали стерильные марлевые хлопчатобумажные салфетки без пропитки. Повязки фиксировались с помощью пластыря. Критериями заживления раны служили сроки ее очищения от гнойно-некротических масс, появления грануляций, эпителизации и полного заживления.

Мономикробные биопленки *S. aureus* ATCC 6538 получены на нитроцеллюлозной мембране. Способность антимикробного агента разрушать экзополимерный матрикс биопленки выявлена с помощью световой микроскопии. Для визуализации матрикса использован водный раствор Конго красного с добавлением 10 % раствора Твин 80 и 10 % карболового фуксина.

Полученные данные обработаны с помощью прикладного пакета Statistica 7, MS Excel 2002 с использованием методов описательной статистики. Различия считались достоверными при значении $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение. Впервые проведенные *in vitro* бактериологические исследования отечественных металлизированных текстильных образцов позволили установить, что их антимикробная активность находится в прямой зависимости от использованного металла для обработки материала, размера его частиц и способа нанесения, а также от химического состава и структуры материала-носителя. Так, антимикробный эффект отсутствовал у углеродного сорбента, у всех образцов тканей с напылением частиц титана (от 50 нм до 0,2 мкм) и его диоксида, у 23 образцов, обработанных частицами меди с размером от 5 нм до 0,2 мкм. По одному возбудителю проявили чувствительность к наночастицам алюминия и цинка, размер которых составил 100 нм. В то же время образец № 36 из полиамидной ткани с напылением наночастиц никеля с размером 50 нм проявил антимикробный эффект в отношении всей исследованной как грамположительной (*S. aureus*, *B. subtilis*) и грамотрицательной (*A. baumannii*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*) микрофлоры, так и дрожжеподобного гриба *C. albicans*.

Необходимо отметить, что наиболее чувствительными к образцам материалов, обработанных наночастицами Ag, оказались штаммы *B. subtilis*, *S. aureus* и *E. coli*, причем в отношении последнего возбудителя антимикробный эффект был более выражен. Полученные с помощью световой и инвертированной микроскопии данные показали высокую эффективность образцов тканей с нанесением микроразмерных покрытий меди в отношении как типового штамма *S. aureus* ATCC 25923, так и клинических изолятов стафилококков. При этом установлено, что увеличе-

ние размера частиц серебра приводит к снижению антимикробной активности материала, в то время как для текстиля, металлизированного частицами меди, прослеживается обратная зависимость. Например, образцы № 1 и 13 из вискозной ткани с напылением наночастиц серебра размером 5 и 15 нм соответственно, проявив антимикробную активность в отношении 7 возбудителей раневой инфекции (*S. aureus*, *B. subtilis*, *A. baumannii*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*), оказались достоверно ($p < 0,001$) более эффективными, чем образец № 16 из той же вискозы, но с двусторонним напылением наночастиц серебра размером 50 нм. Он ингибировал рост только четырех микроорганизмов (*S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli*, *C. albicans*). Вероятно, это можно объяснить сложностью десорбции серебра из прочного металлизированного слоя. В то же время при напылении на льняную ткань наночастиц меди размером 100 нм (образец № 87) антимикробный эффект отсутствовал, при увеличении размера напыляемых частиц до 0,2 мкм (образец № 27) и до 0,3 мкм (образец № 28) эффективность отмечена в отношении трех (*S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli*) и пяти (*S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli*, *P. mirabilis*, *C. albicans*) возбудителей раневой инфекции соответственно.

В ходе эксперимента установлено, что на степень выраженности антимикробной активности образцов влияет качество нанесения металлического слоя, которое, в свою очередь, связано со структурой текстиля. Из-за высокоразвитой поверхности текстильные материалы содержат в своей структуре большое количество адсорбированных газов, воды, прочно связанных и трудно удаляемых. От поверхностной плотности текстиля зависит скорость процесса обезгаживания. В ходе эксперимента выявлено, что вакуумно-дуговой метод напыления оптимально подходит для полиэфирного гардинного полотна, поскольку в отличие от остальных материалов у него самая высокая скорость процесса обезгаживания. И, наоборот, самая низкая скорость протекания процесса у льняной ткани нацелила на поиски иного пути иммобилизации металла в материал.

Лабораторные исследования антимикробной активности текстильных материалов позволили отобрать наиболее перспективные из них для комбинирования в составы, соответствующие требованиям, предъявляемым к перевязочным средствам (сорбция раневого отделяемого, атравматичность, защита раневой поверхности от внешнего и вторичного инфицирования, надежная фиксация на ране, обеспечение достаточного парообмена тканей). С этой целью в I серии экспериментов в сформированных 15 опытных группах животных были использованы полиэфирное гардинное полотно (ОАО «Моготекс») с напыленными микрочастицами Cu размером 0,2 мкм (образец № 30) и с наночастицами Al 100 нм (№ 12); ткань льняная с напыленными микрочастицами Cu 0,3 мкм (№ 46); пропитанные раствором серебросодержащей дисперсии «iSys AG» (Германия) в концентрации 3 г/л тесьма прикладная из комплексных полиэфирных нитей (ОАО «Лента») (№ 70), полотно полиэфирное нетканое «Акваспан» (РУП «Светлогорское производственное объединение «Химволокно») (№ 71), полотно льняное нетканое (№ 77) и ткань льняная мерсеризованная (№ 78) (РУПТП «Оршанский льнокомбинат»); материал нетканый углеродный «Карбопон» (РУП «Светлогорское производственное объединение «Химволокно») (№ 73), а также ткань льняная мерсеризованная (№ 79) и полотно полиэфирное нетканое «Акваспан» (№ 72) без пропитки. В 16-й контрольной группе использовалась стерильная марлевая хлопчатобумажная салфетка без пропитки.

Эксперименты продемонстрировали эффективность комбинированных составов, использованных в 1-й (образцы № 30, 71), 6-й (№ 30, 73), 7-й (№ 46), 8-й (№ 12, 71), 12-й (№ 70, 71), 13-й (№ 30, 78), 14-й (№ 70, 79) и 15-й (№ 30, 77) опытных группах. Полное очищение ран от микрофлоры и стихание местно-воспалительных явлений в них происходило к $3,96 \pm 0,96$ сут. от начала лечения, в это же время в контрольной группе уровень микробной обсемененности раневой поверхности оставался высоким ($\lg_{10} = 7,4 \pm 0,52$), а от гнойно-некротических участков они полностью очищались лишь на $7,90 \pm 0,57$ сут. Полное заживление раневого дефекта в перечисленных опытных группах животных наступало на $9,93 \pm 1,61$ сут., в контрольной группе – на $18,6 \pm 0,52$ сут.

При сравнительном межгрупповом анализе динамики раневого процесса (таблица) очевидно, что достоверно наилучшие результаты лечения достигнуты в 7-й, 13-й, 15-й группах при наличии в комбинированных составах льняной ткани и полиэфирного гардинного полотна с напылением микрочастиц меди размером 0,3 и 0,2 мкм соответственно; льняного нетканого полотна и льняной мерсеризованной ткани, пропитанных раствором серебросодержащей дисперсии

«iSys AG» в концентрации 3 г/л. Ускорению процесса заживления также способствовало использование полиэфирного нетканого полотна в качестве сорбента (1-я и 12-я группы). Необходимо отметить, что помимо выраженного антимикробного и ранозаживляющего эффектов, комбинированные составы отличались атравматичностью, обусловленной наружным слоем, выполненным в виде металлизированного полиэфирного гардинного полотна.

Динамика раневого процесса в исследуемых группах животных

№ группы	Параметр					
	Очищение от микрофлоры	Появление грануляций	Начало эпителизации	50 %-ная эпителизация	Полная эпителизация	Полное заживление
	Сроки, сутки ($M \pm \sigma$)					
1	3,08 ± 0,28	2,92 ± 0,28	3,08 ± 0,49	4,92 ± 0,28	7,08 ± 0,28	9,15 ± 0,38
6	5,38 ± 0,51	3,77 ± 0,44	3,92 ± 0,49	5,23 ± 0,44	8,46 ± 0,52	12,23 ± 0,44
7	3,31 ± 0,48	2,92 ± 0,28	3,00 ± 0,00	4,23 ± 0,44	6,38 ± 0,77	8,62 ± 0,51
8	5,69 ± 0,48	3,85 ± 0,38	4,54 ± 0,52	6,08 ± 0,76	8,23 ± 0,73	11,92 ± 0,95
12	3,23 ± 0,44	2,85 ± 0,38	2,92 ± 0,28	4,69 ± 0,48	6,54 ± 0,52	8,85 ± 0,55
13	2,92 ± 0,28	2,69 ± 0,48	2,85 ± 0,38	4,54 ± 0,52	6,46 ± 0,52	8,54 ± 0,52
14	4,54 ± 0,52	3,31 ± 0,48	3,38 ± 0,51	5,15 ± 0,38	7,31 ± 0,48	11,38 ± 0,51
15	3,15 ± 0,38	2,92 ± 0,28	3,08 ± 0,49	4,54 ± 0,52	6,38 ± 0,51	8,77 ± 0,60
16	7,90 ± 0,57	4,50 ± 0,53	4,70 ± 0,48	7,90 ± 0,74	12,60 ± 0,53	18,60 ± 0,52

Примечание. Различия по всем параметрам в опытных группах в сравнении с контрольной носили статистически значимый характер ($p < 0,05$).

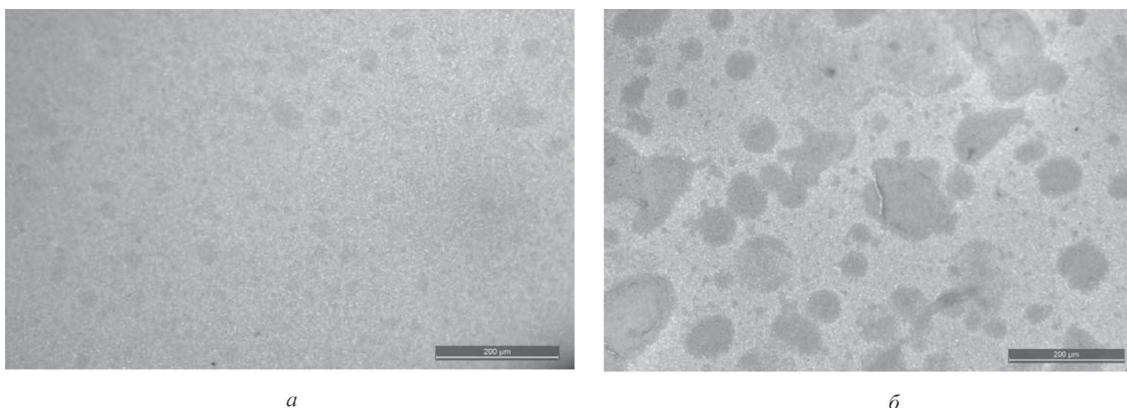
Несмотря на то что развитие льняного подкомплекса в нашей стране рассматривается в качестве приоритетного направления [26], одной из существующих его острых проблем выступает невостребованное в текстильной промышленности короткое волокно, которое составляет 3/4 от общего объема производимого в Беларуси льноволокна. Поэтому с учетом результатов, полученных в I серии экспериментов, актуальной представилась разработка из этого вида сырья конкурентоспособных биологически активных нетканых перевязочных материалов. Произведенные с этой целью на ОАО НИИНМ (г. Серпухов) из белорусского короткого льноволокна опытные образцы нетканых материалов с поверхностной плотностью 217 и 60 г/м² для придания им антимикробной активности в условиях лаборатории ИХР РАН были обработаны синтезированными серебросодержащими препаратами серии «Бионанотекс» и «Эконанотекс» [27]. Согласно литературным данным, в настоящее время интенсивно исследуются возможности иммобилизации наносеребра в различные носители для достижения более выраженного эффекта, чем у «Протаргола» и «Колларгола». Однако сложность создания эффективных средств обусловлена проблемой стабилизации полученных наноразмерных частиц металлов. Применение природных полимеров с этой целью является перспективным, но недостаточно развитым направлением. Встречаются данные о получении коллоидных растворов серебра с помощью растительных экстрактов [28; 29], которые полностью соответствуют предъявляемым к полимерам требованиям (транспорт субстанции без снижения ее активности, отсутствие токсического эффекта, поддержание основных технологических параметров при создании лекарственных форм, способность к биодеструкции).

В условиях лаборатории ИХР РАН для формирования наночастиц серебра в образцах «Бионанотекс» использовано ранее разработанное растительное лекарственное средство «ФитоМП» [30], имеющее в своем составе маклейю мелкоплодную (*Macleaya microcarpa* (Maxim.) Fedde), сем. Маковых (*Papaveraceae*), и подорожник большой (*Plantago major* L.), сем. Подорожниковых (*Plantaginaceae*). Сущность создания нанокompозита заключалась в переводе серебра из окисленной ионизированной формы в нульвалентное состояние при взаимодействии его соли ($AgNO_3$) с настоем «ФитоМП», в котором полисахариды подорожника выступают в роли восстановителя, а алкалоиды маклейи мелкоплодной, обладающие основными свойствами, обуславливают защелачивание среды, что исключает добавление гидроксидов NaOH. Оптимальные условия синтеза наночастиц серебра выявлены при помощи визуального и инструментального (спектрофотометрический анализ) методов. Так, в ходе эксперимента визуально прослеживалось изменение окраски раствора от светло-коричневой до насыщенной коричневой с желтым оттенком. Прове-

денное исследование кинетики восстановления серебра ($6 \cdot 10^{-3}$ М) при соотношении компонентов в настое «маклейя мелкоплодная : подорожник большой» 1 : 2 и при $t = 80-90$ °С показало нарастание интенсивности полосы поглощения металла в зависимости от времени проведения процесса. Формирование четко выраженного максимума в коротковолновой области при $\lambda = 420$ нм свидетельствовало об образовании значительного количества наночастиц серебра. Полученные данные подтверждали спектры, снятые методом фотонной корреляционной спектроскопии, согласно которым в исследуемом растворе присутствовали наночастицы серебра (включая оболочку стабилизатора) с преимущественным диаметром 40 нм. Сохранявшиеся в закрытой колбе при $t = 20$ °С полученные наночастицы серебра ежемесячно исследовали спектрофотометрически на склонность к агрегации. Результаты измерений в течение 5 месяцев констатировали незначительное уширение полосы поглощения при неизменном максимуме поглощения, что подтверждало достаточную стабильность полученных частиц. В ходе эксперимента было отмечено, что для стабилизации более целесообразно использовать соотношение компонентов «маклейя : подорожник» 1 : 2, чем 1 : 1, чтобы предотвратить уменьшение вязкости системы, при котором происходит повышение диффузии как ионов, так и частиц серебра, обуславливающее увеличение их размера с последующим облегчением процесса агрегации. Поскольку особый интерес представляла биологическая активность полученных образцов, в сравнительном бактериологическом исследовании в качестве позитивного контроля выступали нетканые льносодержащие образцы, обработанные «Повиарголом», содержащим стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы серебра с диаметром 4 нм. Также использовались льносодержащие нетканые образцы «Эконанотекс», формирование наночастиц в которых проводилось восстановление серебра в растворах его солей в присутствии других полимеров.

Сопоставление результатов исследования продемонстрировало, что выраженность антимикробного эффекта у образцов зависит от состояния наночастиц, условий их формирования и природы используемых прекурсоров. Так, максимальный антимикробный эффект был присущ образцам, обработанным раствором «Повиаргола» (диаметр зоны ингибирования роста *S. aureus* составил $19,7 \pm 0,82$ мм). Экспериментально установлено, что использование настоя «ФитоМП» в качестве стабилизирующей матрицы для нульвалентного серебра позволяет снизить количество вводимого в льняной нетканый сорбент металла и достичь при этом высокой биологической активности. Так, при значительном (в 3,5 раза) превосходстве в содержании антимикробного агента образец № 133 («Эконанотекс») достоверно уступал по выраженности эффекта образцу № 139 («Бионанотекс»): диаметры зон ингибирования роста *S. aureus* ими составили $12,40 \pm 0,52$ и $13,80 \pm 0,42$ мм соответственно ($p < 0,05$).

Особую актуальность на сегодняшний день представляет поиск антимикробных агентов, влияющих на жизнеспособность микроорганизмов в культуре и биопленках. При просмотре в системе Leica DM 2000 с программным обеспечением Leica application suit V.3.6.0, камера DFX 295 обнаружено, что льносодержащий нетканый образец № 139 «Бионанотекс» способен разрушать экзополимерный матрикс *S. aureus* ATCC 6538 (рисунок).



Экзополлимерный матрикс биопленки *S. aureus* ATCC 6538 под действием нетканого льносодержащего образца № 139:
а – сформированный, б – разрушенный

Заключение. Имеющийся ассортимент текстильных материалов позволяет масштабировать альтернативные зарубежным аналогам отечественные перевязочные средства. Установлена перспективность полиэфирного гардинного полотна с напыленными частицами меди в качестве антимикробной атравматичной сетки, использование которой в комбинации с серебросодержащим сорбентом позволяет очистить раневую поверхность от микробов вдвое быстрее по сравнению с контролем.

Наличие в республике собственного возобновляемого растительного источника целлюлозы и использование продуктов льнопереработки, в том числе невостребованного короткого волокна, вне зависимости от конъюнктуры цен на импортруемый хлопок и от его качества также позволяет решать стратегическую задачу обеспечения выпуска инновационных полифункциональных перевязочных материалов. Впервые установлена выраженная антимикробная активность в отношении планктонных и биопленочных форм возбудителей раневой инфекции у нетканых полотен, полученных из низкомерного короткого льняного волокна и обработанных наночастицами серебра. Выявлена перспективность использования настоя «ФитоМП» в качестве стабилизирующей матрицы для нульвалентного серебра.

Литература

1. Абаев Ю. К. // Вестн. хирургии им. И. И. Грекова. 2005. Т. 164, № 3. С. 107–111.
2. Блатун Л. А. // Врач. 2005. № 1. С. 3–5.
3. Голуб А. В. // Клин. микробиол. антимикроб. химиотер. 2011. № 13. С. 56–66.
4. Козлов Р. С. // Клин. микробиол. антимикроб. химиотер. 2010. Т. 12, № 4. С. 284–294.
5. Белобородов В. Б. // Инфекц. и антимикроб. therap. 2005. № 4. С. 138–145.
6. Bjarnsholt T. // Wound Repair Regen. 2008. Vol. 16, N 1. P. 2–10.
7. Werthen M. // APMIS. 2010. N 118. P. 156–164.
8. Valaperta R. et al. // New Microbiol. 2010. Vol. 33, N 3. P. 223–232.
9. Бархатова Н. А. // Казан. мед. журн. 2009. Т. 90, № 3. С. 385–390.
10. Белоцерковский Б. З. и др. // Инфекции в хирургии. 2009. Т. 7, № 2. С. 70–76.
11. Eady E. A., Cove J. H. // Curr. Opin. Infect. Dis. 2003. N 16. P. 103–124.
12. Kirby J. T. et al. // Diagn. Microbiol. Infect. Dis. 2002. Vol. 43, N 4. P. 303–309.
13. Plowman R. et al. // J. of Hospital Infection. 2001. N 47. P. 198–209.
14. Романова Ю. М. и др. // Вестн. РАМН. 2011. № 10. С. 31–39.
15. Афиногенова А. Г. // Травматол. и ортопедия России. 2011. № 3. С. 119–125.
16. Гостев В. В., Сидоренко В. В. // Журн. инфектологии. 2010. № 2 (3). С. 4–15.
17. Чеботарь И. В. // Клин. микробиол. антимикроб. химиотер. 2012. Т. 14, № 1. С. 51–58.
18. Aslam S., Darouiche R. O. // Int. J. Artif. Organs. 2010. N 34. P. 752–758.
19. Абаев Ю. К. // Мед. новости. 2003. № 12. С. 30–37.
20. Адамян А. А. и др. // Хирургия. 2004. № 12. С. 10–14.
21. Cavanagh M. H. // Int. Wound J. 2010. Vol. 7, N 5. P. 394–405.
22. Cencetti C. et al. // Carbohydr. Polym. 2012. Vol. 90, N 3. P. 1362–1370.
23. Olson M. E. et al. // Can. J. Vet. Res. 2002. N 66. P. 86–92.
24. Percival S. L., Slone W., Linton S. // Int. Wound J. 2011. Vol. 8, N 3. P. 237–243.
25. Биргер М. О. Справочник по микробиологическим и вирусологическим методам исследования. М., 1982. – 464 с.
26. Гусаков В. Г., Бельский В. И., Шпак А. П. // Аграрная экономика. 2011. № 9. С. 30–37.
27. Морыганов А. П., Фролова А. В., Смыслов Г. И. Инновации в медицине. Новосибирск, 2013. – 308 с.
28. Begum N. A. et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2009. Vol. 71, N 1. P. 113–118.
29. Nadagouda M. N. // Green Chem. 2008. Vol. 10, N 8. P. 859–862.
30. Косинец А. Н., Фролова А. В., Булавкин В. П. // Новости хирургии. 2006. № 1. С. 20–29.

A. V. FROLOVA, A. N. KOSINETS, I. N. DUBINA, A. G. DENIZHENKO, A. P. MORYGANOV
aelita_frolova@tut.by

DRESSINGS PROCESSED BY BIOLOGICALLY ACTIVE NANOCOMPOSITE MATERIALS

Summary

The perspectives of using domestic raw materials for creation of import-substituting biologically active nanocomposite dressings have been revealed. It has been found that the antimicrobial activity of dressings depends on the metal used for processing a material, size of its particles, and a way of dressing application, as well as on the chemical composition and the material-carrier structure. The expressed antimicrobial activity is proved as regards to plankton and biofilms forms of germs of wound infection of nonwoven fabric made of short flax fiber and processed by silver nanoparticles.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 531.55.016

П. П. ХРАМЦОВ, академик О. Г. ПЕНЯЗЬКОВ, В. А. ВАСЕЦКИЙ,
В. М. ГРИЩЕНКО, А. И. МАХНАЧ, И. А. ШИХ

ДВУХСТУПЕНЧАТАЯ ЛЕГКОГАЗОВАЯ МАГНИТОПЛАЗМЕННАЯ
МЕТАТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ
В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКОГО ВАКУУМА

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск

Поступило 04.03.2015

Введение. Для исследования высокоскоростного воздействия небольших частиц (~мм) на материалы и оборудование космических аппаратов в лабораторных условиях используются метательные системы различных типов, позволяющие разгонять тела до 10–12 км/с [1–3]. В настоящее время в качестве метательных устройств чаще всего применяются легкогазовые пушки, которые относятся к классу хорошо разработанных баллистических систем. Такие системы обеспечивают повторяемость, стабильность результатов экспериментов, легко оснащаются стационарными измерительными комплексами, дают возможность ускорения тел заданной формы и сравнительно большого веса до достаточно высоких скоростей.

Так как возможности традиционных средств разгона тел приближаются к пределам, основным направлением дальнейших исследований по существенному улучшению характеристик легкогазовых метательных установок является использование комбинированных схем, сочетающих принципы действия традиционных легкогазовых метательных установок и установок других типов, обеспечивающих дополнительное ускорение метаемого тела [4; 5]. С целью повышения массы и скорости метаемого тела все чаще используются комбинированные системы, состоящие из легкогазовой пушки и плазменного ускорителя [6; 7].

В настоящий момент актуальной задачей является разработка новых комбинированных метательных установок, позволяющих повысить скорость метания и массу ударника, эффективность преобразования энергии, а также эксплуатационный ресурс метательных установок.

Математическая модель двухступенчатой легкогазовой пушки в приближении постоянства ускоряющего давления за ударником. Общая схема для построения математической модели двухступенчатой легкогазовой пушки показана на рис. 1.

Рассмотрим систему уравнений для нестационарного течения в канале постоянного сечения [8]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}, \tag{2}$$

$$\frac{p}{\rho^\gamma} = \text{const}, \tag{3}$$

где ρ – плотность, г/см³; u – скорость, км/с; p – давление, Па; γ – показатель адиабаты для идеального газа.

Эту систему можно выразить в виде характеристического уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{2a}{\gamma - 1} \pm u \right] + (u \pm a) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2a}{\gamma - 1} \pm u \right] = 0, \tag{4}$$

где $a = \left(\frac{\gamma p}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$ – скорость звука.

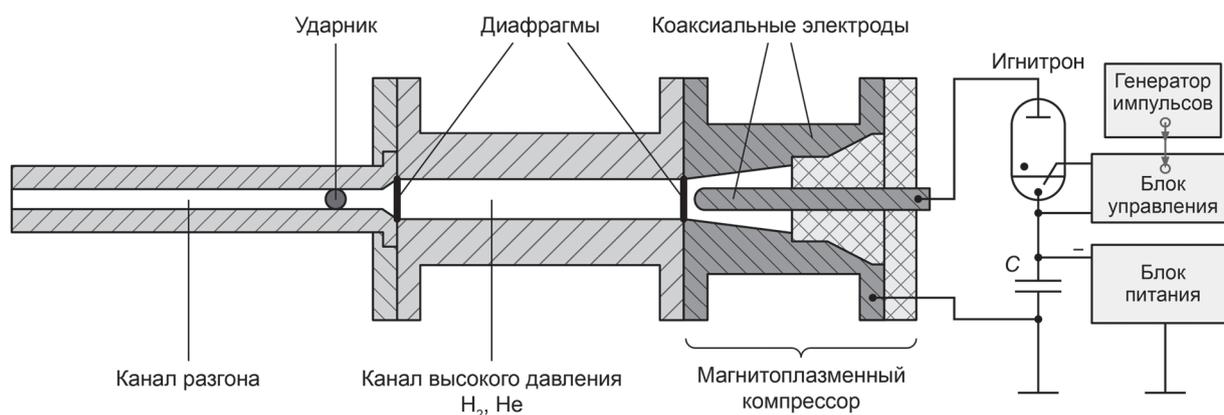


Рис. 1. Схема двухступенчатой легкогазовой пушки

Ищем автомодельное решение в виде зависимости

$$u = F(t). \quad (4)$$

Предполагая, что все частицы газа в данный момент времени имеют ту же скорость, что и ударник, и подставляя (4) в (1) и (2), получим автомодельное решение

$$u = \alpha t.$$

Далее, используя уравнение (3), запишем

$$a^2 = \frac{1}{2}(\gamma - 1)\alpha^2 t^2 - (\gamma - 1)\alpha x + \text{const.}$$

Для случая $p_0 = \text{const}$

$$x = \frac{1}{2} \frac{p_0 A_0}{m_0} t^2,$$

где A – площадь поперечного сечения, мм^2 ; m – масса, г; 0 – ударник.

Полагая $\alpha = \frac{p_0 A_0}{m_0}$, получим следующее выражение для ударника:

$$a_0^2 = \text{const.}$$

Таким образом, автомодельное решение вида

$$u = \frac{p_0 A_0}{m_0} t$$

соответствует постоянному давлению на ударнике.

Масса газа в канале разгона дается выражением [13]

$$\frac{m_i}{m_0} = \left[1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1) \frac{p_0^2 A_0^2}{a_0^2 m_0^2} t^2 \right]^{\gamma/(\gamma-1)} - 1,$$

где i – канал разгона.

В двухступенчатой легкогазовой пушке подача газа в канал разгона в подходящей пропорции, т. е. при подходящем массовом расходе и давлении обеспечивает через контактную поверхность необходимое сжатие ускоряющего газа (рис. 1). Предположим, что течение в секции высокого давления является одномерным и стационарным без потерь на аэродинамическое трение. Запишем уравнение сохранения энергии для стационарного дозвукового течения на входе в канал разгона

$$\frac{2}{\gamma-1} a_i^2 + u_i^2 = \frac{2}{\gamma-1} a_s^2 + u_s^2, \quad (5)$$

где s – канал высокого давления.

При достаточно большом значении отношения площадей поперечного сечения канала высокого давления и канала разгона A_s / A_0 величиной u_s можно пренебречь. Тогда уравнение (5) преобразуется к виду

$$\frac{a_s^2}{a_0^2} = 1 + (\gamma - 1) \frac{p_0^2 A_0^2}{a_0^2 m_0^2} t^2 = \left(\frac{p_s}{p_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = \left(\frac{\rho_s}{\rho_0} \right)^{(\gamma-1)}. \quad (6)$$

Для области перехода течения в сверхзвуковой режим из уравнения (6) получим

$$a_s^2 = \frac{1}{2}(\gamma + 1)a_i^2.$$

Уравнение неразрывности для секции высокого давления имеет вид

$$\rho_s v_s = m_s - m_i,$$

где v – объем, см^3 . Далее, с учетом (6), получим следующее уравнение:

$$\gamma \frac{v_s p_0 a_s^{2/(\gamma-1)}}{a_0^{2\gamma/(\gamma-1)}} = m_s - m_i,$$

которое выражает согласованные условия для течения в канале разгона.

Ввиду высоких значений давления и температуры в канале разгона и секции высокого давления необходимо учитывать отклонения от законов для идеального газа, представленных выше. Эффекты диссоциации и ионизации для водорода в условиях, практически достижимых в легкогазовой пушке, пренебрежимо малы, и мы исключаем их из рассмотрения. Важными для данных условий отклонениями от законов для идеального газа являются эффекты, обусловленные молекулярным объемом, а также силами межмолекулярного взаимодействия и возбуждением колебательных степеней свободы. Легко показать, что силы межмолекулярного взаимодействия не оказывают существенного влияния в случае, когда величина давления значительно превышает критическое значение. Учет влияния возбуждения колебательных степеней свободы приводит к очень сложным уравнениям, которые лучше всего решать методом итераций. Расчеты показывают, что для $T_{\text{max}} < 4000 \text{ K}$ возбуждение колебательных степеней свободы незначительно влияет на движение ударника и контактной поверхности секции высокого давления, хотя при возбуждении ударной волны в канале высокого давления эрозионным плазменным ускорителем это влияние может оказаться более существенным.

Результаты расчета показывают существенное увеличение скорости и снижение пика давления вследствие влияния молекулярного объема. Физически это происходит вследствие того, что затруднительно сжать газ до предельно минимального объема в канале разгона, и в результате давление в области сужения канала существенно снижается. Это отчасти компенсируется увеличением скорости звука, которое уменьшает время, необходимое для передачи изменения давления от области сужения канала к ударнику. Следовательно, движение в области сужения канала должно поддерживаться достаточно долго, до тех пор, пока ударник не покинет канал разгона.

Принципы работы и конструкция двухступенчатой легкогазовой магнитоплазменной метательной установки. Баллистическая установка состоит из метательного устройства (рис. 2), вакуумной камеры с окнами, вакуумного насоса, конденсаторной батареи, высоковольтного блока питания, генератора импульсов, блока запуска и оптического измерителя скорости метаемой частицы. Метательное устройство помещается в вакуумную камеру. На пути прохождения метаемого тела на некотором расстоянии от ствола располагается исследуемая мишень. Необходимая электрическая энергия предварительно накапливается в конденсаторной батарее.

Метательное устройство представляет собой двухступенчатую конструкцию, состоящую из эрозионного магнитоплазменного компрессора [9–12] и канала высокого давления, заполненного легким газом.

Магнитоплазменный компрессор состоит из двух коаксиальных электродов, между которыми помещается рабочее вещество ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). При разряде конденсаторной батареи в результате электрического пробоя межэлектродного пространства происходит формирование и ускорение плазмы, сопровождающееся ее сжатием за счет взаимодействия продольной составляющей тока

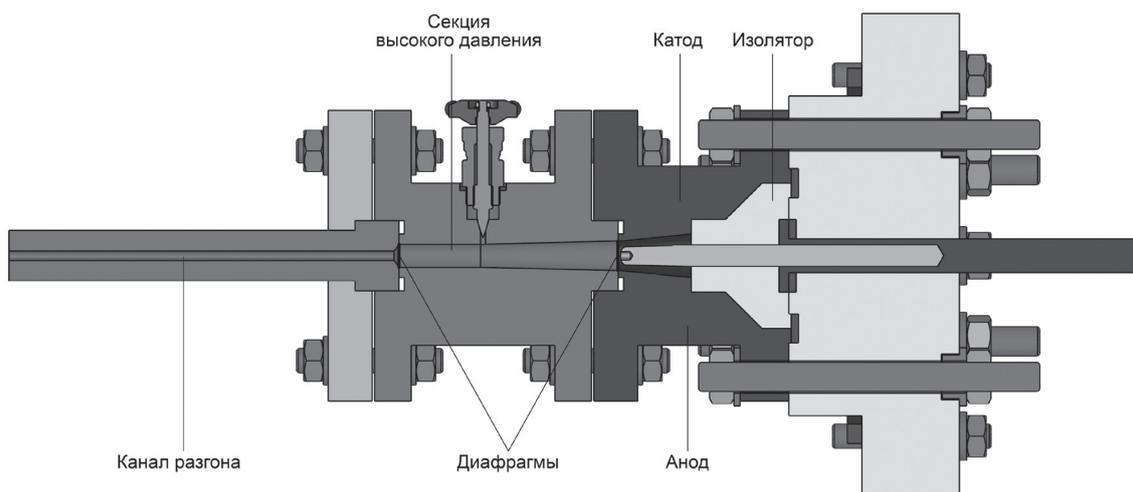


Рис. 2. Конструкция магнитоплазменного метательного устройства

с собственным азимутальным магнитным полем. В результате за срезом внутреннего электрода формируется компрессионный поток с высокой плотностью и температурой, который разрывает диафрагму и формирует ударную волну в канале высокого давления, заполненного легким газом. За счет энергии сжатого и нагретого под действием ударной волны легкого газа в канале разгона ускорится метаемое тело.

Оптический метод измерения скорости метаемого тела. Разработанный оптический метод измерения скорости небольших тел (2–10 мм) использовался при испытании комбинированной газоразрядной установки. Метание частиц происходило в вакууме. Оптическая схема датчика скорости метаемых частиц представлена на рис. 3.

Траекторию движения метаемого тела на некотором известном расстоянии друг от друга перпендикулярно пересекали лазерные лучи, которые на выходе из вакуумной камеры направлялись с помощью оптического волокна на фотодатчики. Для формирования двух лучей использовалось излучение полупроводникового лазера, которое после прохождения через светоделительную пластину направлялось на линзы, помещенные перед торцами оптического во-

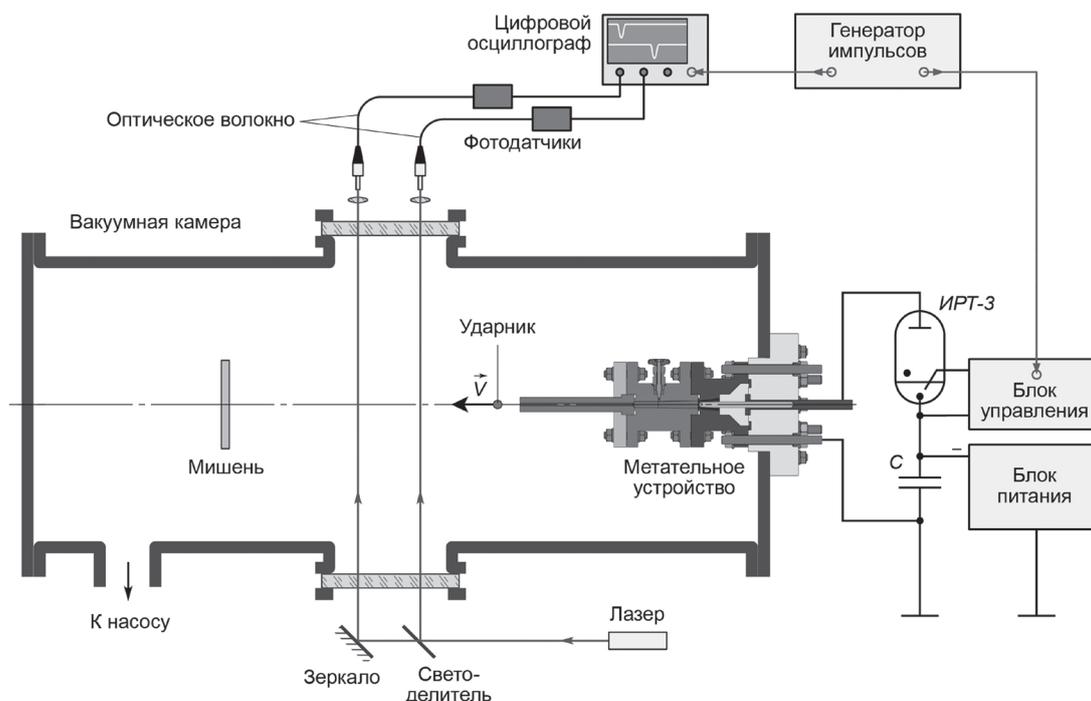


Рис. 3. Схема измерения скорости метаемых частиц в вакуумной камере

локна для фокусировки излучения на поверхность фотоприемника. Фактически предлагаемая схема измерения скорости представляет собой лазерный баллистический хронометр.

При выстреле метаемое тело пересекает области хода лучей. При этом сигналы на оптических датчиках последовательно прерываются. По временному интервалу между моментами прерывания сигналов и известному расстоянию между лучами может быть определена скорость метаемых частиц.

Характерные осциллограммы сигналов с фотоприемников представлены на рис. 4.

С помощью разработанного датчика произведены измерения скорости метаемого тела в диапазоне 0,8–4,25 км/с.

Результаты баллистических испытаний. При проведении экспериментов использовались дюралюминиевые мишени толщиной 2–8 мм, которые располагались на пути прохождения метаемой частицы за датчиком скорости.

Режимные параметры установки, которые использовались при проведении баллистических испытаний, приведены в таблице.

Режимные параметры установки

Емкость конденсаторной батареи	1200 мкФ
Начальное напряжение	4 кВ
Максимальное значение разрядного тока	280 кА
Объем рабочей камеры эрозионного плазменного ускорителя	3,9 см ³
Объем рабочего вещества(C ₂ H ₅ OH)	0,4–1,5 мл
Характерное время нарастания разрядного тока до максимального значения	24 мкс
Длина канала разгона	140 мм
Давление гелия в канале высокого давления	15 МПа

Метаемая частица диаметром 4 мм из подшипниковой стали разгонялась до скорости 4,25 км/с. Фотографии кратера, образовавшегося на поверхности мишени из дюралюминиевой пластины толщиной 8 мм, представлены на рис. 5.

Скорости метаемых частиц оценивались с помощью уравнения баллистического предела, полученного в [13], которое представляет собой зависимость глубины кратера мишени, образующегося при взаимодействии с высокоскоростной частицей, от скорости частицы и других параметров частицы и мишени

$$\Delta h = 5,24d^{19/18}(HB)^{-1/4}(\rho_0 / \rho_t)^{1/2}(u / C)^{2/3}, \quad (7)$$

где Δh – глубина кратера, мм; d – диаметр метаемой частицы, мм; HB – твердость по Бринеллю, Па; C – скорость звука для материала мишени, км/с; t – мишень.

Уравнение (7) представляет собой полуэмпирическую зависимость, полученную при анализе большого числа экспериментальных данных. Значения скоростей, измеренные датчиком и оцененные с помощью формулы (7), отличаются не более чем на 20 %.

Вслед за метаемым телом из канала разгона начинается истечение в вакуум рабочего газа, который частично перекрывает лучи лазерного баллистического хронометра. На осциллограммах (рис. 4) наблюдаются характерные участки сигналов, соответствующие процессу истечения

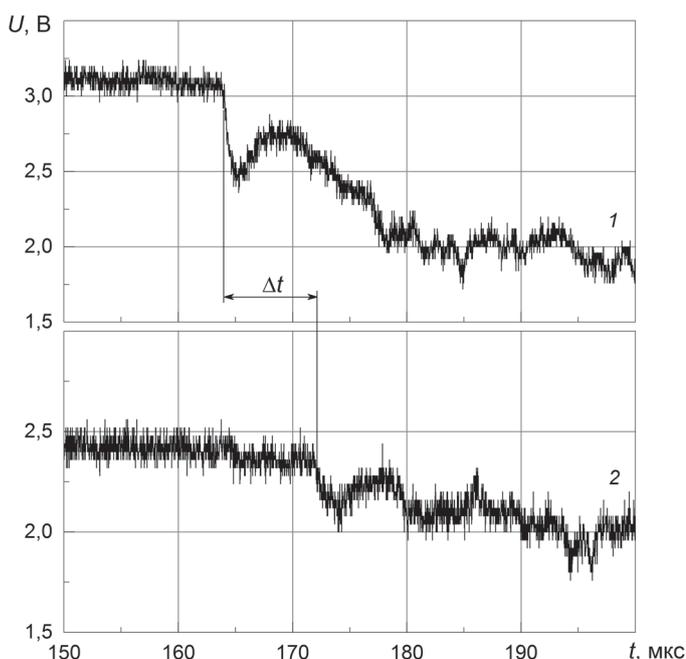


Рис. 4. Типичные осциллограммы сигналов с фотоприемников

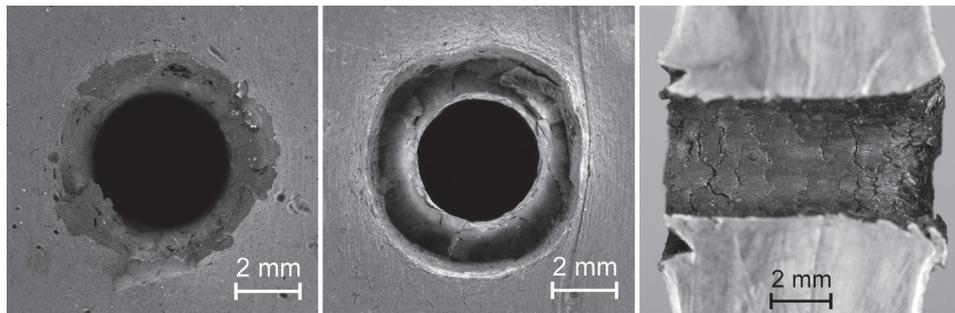


Рис. 5. Фотографии кратера на поверхности дюралюминиевой пластины толщиной 8 мм

в вакуум рабочего газа и выхода ударной волны. Помимо этого, обратная ударная волна, которая сформировалась в материале ударника при столкновении с мишенью, вызвала разрушение ударника из высокопрочной подшипниковой стали.

Заключение. Проведенные экспериментальные исследования показали хорошее согласие математической модели двухступенчатой легкогазовой пушки в приближении постоянства ускоряющего давления за ударником с наблюдаемыми данными. Как видно на рис. 5, ударник диаметром 4 мм из подшипниковой стали пробил дюралюминиевую пластину толщиной 8 мм и сформировал ударную волну, которая при отражении от свободной поверхности мишени вызвала разрушение дюралюминия с образованием центрально симметричной кольцевой воронки диаметром, вдвое превышающим диаметр ударника. Для получения максимального КПД канал высокого давления следует наполнять водородом, хотя по соображениям безопасности в описанных экспериментах использовался гелий. Поэтому можно ожидать, что диапазон масс и скоростей ускоряемых частиц удастся расширить, используя в качестве разгоняющего газа водород.

Литература

1. Мержиевский Л. А., Титов В. М., Фадеенко Ю. И., Швецов Г. А. // *Физика горения и взрыва*. 1987. Т. 23, № 5. С. 77–91.
2. Теоретические и экспериментальные исследования высокоскоростного взаимодействия твердых тел / под ред. А. В. Герасимова. Томск, 2007.
3. Голубятников А. Н., Пилюгин Н. Н., Леонтьев Н. Е. // *Успехи механики*. 2003. Т. 2, № 2. С. 97–124.
4. Kottenstette J. P., Howell W. C. // *Proc. 7th Hypervelocity Impact Symp.* Tampa, Florida, November 1964, Vol. 1. Florida, Martin Co. 1965. P. 45–60.
5. Балеевский А. Г., Киселев Ю. Г., Могилев В. А. и др. // Докл. научн. конф. Волжского регионального центра РАН «Современные методы проектирования и отработки ракетно-артиллерийского вооружения». Саров, 2000. С. 244–248.
6. Igenbergs E., Shriver E. // *J. Appl. Phys.* 1973. Vol. 44. P. 2177.
7. Игенбергс Е. Б., Джек Д. В., Шрайвер Е. Л. // *Ракетная техника и космонавтика*. 1975. Т. 13, № 8. С. 73–81.
8. Солоухин Р. И., Буриштейн А. И. *Физика молекулярных и сплошных сред*. Новосибирск, 1972. С. 551–556.
9. Асташинский В. М., Маньковский А. А., Минько Л. Я., Морозов А. И. // *Физика плазмы*. 1992. Т. 18, № 1. С. 90–98.
10. Ананин С. И., Асташинский В. М., Костюкевич Е. А. и др. // *Физика плазмы*. 1998. Т. 24, № 11. С. 1003–1009.
11. Асташинский В. М., Баканович Г. И., Кузьмицкий А. М., Минько Л. Я. // *ИФЖ*. 1992. Т. 62, № 3. С. 386–390.
12. Astashynski V. M., Min'ko L. Ya. // *The Physics of Ionized Gases* / ed. by N. Konjevic, M. Cuk and S. Djurovic. Belgrade, 1999. P. 285–303.
13. Christiansen E. L. *Meteoroid / Debris Shielding*. Report TP-2003-210788. NASA, Johnson Space Center, Houston, Texas, 2003.

P. P. KHRAMTSOV, O. G. PENYAZKOV, V. A. VASETSKY, V. M. GRISHCHENKO, A. I. MAHNACH, I. A. SHIKH

iceret@list.ru

TWO-STAGE LIGHT-GAS MAGNETIC PLASMA LAUNCHER FOR BALLISTIC TESTS UNDER HIGH VACUUM CONDITIONS

Summary

The results of experimental and analytical study of a two-stage light-gas magnetic plasma launcher are presented. An optical method for measuring the speed of small bodies (2–10 mm) was developed and was used to test the magnetic plasma launcher to accelerate particulates. The experimental data are in good agreement with the mathematical model of a two-stage light-gas gun in the approximation of constant acceleration pressure for a projectile.

СОЦИАЛЬНО-ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ*Академик Е. М. БАБОСОВ***ВОЗРАСТАЮЩАЯ ЗНАЧИМОСТЬ КУЛЬТУРЫ В ПРЕОДОЛЕНИИ КОРРУПЦИИ***Институт социологии НАН Беларуси, Минск**Поступило 26.11.2014*

Специфическая особенность культуры выражается в том, что она представляет собой своеобразное социально-духовное и критическое зеркало, всматриваясь в которое человек стремится не только увидеть свое лицо – внимательный, задумчивый или насмешливый взгляд, свою прическу, одежду, жесты, но и сделать их лучше и для себя, и для окружающих людей. В нашем современном обществе, в котором чрезмерно широкое распространение приобрели жажда быстрого (преимущественно материального) успеха, снижение значимости честного и напряженного труда, разгул взяточничества и коррупции, идеалы, нормы и ценности культуры выступают прямым антиподом низменных преступных коррупционных действий [1].

Для пресечения таких устремлений и деяний, конечно же, очень важно своевременное, оперативное эффективное применение многообразной палитры административно-правовых мероприятий, имеющих в арсенале властных, управленческих, контрольных и правоохранительных органов. Но чтобы добиться не разового, кратковременного, но длительно действующего успеха в преодолении коррупции и в ее искоренении, отнюдь не всегда достаточно неотвратимо карающей преступников силы закона. Такой успех может быть достигнут только в органичном взаимодополнении справедливого наказания за коррупционные деяния бесчестных лиц с целенаправленным и последовательным воспитанием формирующейся и развивающейся личности, начиная с детсадовского возраста в духе категорического неприятия и отвержения любой попытки получения незаконного вознаграждения (желаемой игрушки, высокого признания и одобрения, заманчивой должности и др.) за счет других людей из компании сверстников, из соучеников, коллег по работе и даже незнакомых людей.

Об этом приходится напоминать в связи с тем, что большинство людей, обеспокоенных крупномасштабным распространением коррупционной преступности, принимающих и осуществляющих практические решения с целью противодействия коррупции, чаще всего считают необходимым активизировать применение уголовно-правовых санкций в отношении лиц, совершающих коррупционные действия. Соглашаясь с правоммерностью и обоснованностью таких позиций, считаю необходимым обратить внимание на желательность более эффективной работы по преодолению «вируса» коррупции и в другом, социокультурном, направлении. Следует принимать во внимание, что именно культура своими лучшими творениями формирует у человека жизненные ориентации на ценности истины, добра, справедливости, долга. Поэтому именно она может стать лучшим эффективным социальным лекарством, способным вырвать конкретную личность из липких, втягивающих ее в теньта бездуховных, меркантильных отношений купли-продажи, и тем самым превратиться в мощную «социальную инъекцию», преодолевающую широко распространенный «вирус» коррупции.

Напомним, что великий русский писатель Ф. М. Достоевский в своем писательском дневнике гневно бичевал чиновников, которые исполняют свои служебные обязанности «за деньги», подносимые им обратившимися за помощью или услугой просителями. Самый гнусный и отвратительный поступок, не имеющий ничего общего с человечностью, – это «взятка», так что служба обращалась не в дела, а в «обделывание делишек» [2]. В многоаспектном многоуровневом социальном феномене, каковым является коррупция, взятка – наиболее распространенное и тривиальное проявление должностной преступности, которая в обширном реестре конкретных незаконных деяний тесно связана с противоправным использованием должностного статуса. Кор-

рупция, в своей сущности, – это корыстное использование должностным лицом прав, связанных с выполнением своих обязанностей, в целях личного обогащения посредством получения денежных средств, дорогостоящих подарков, различных услуг, незаконного перераспределения общественных ресурсов и фондов – финансовых, материальных, природных, интеллектуальных. В классической комедии Кондрата Крапивы «Хто смяецца апошнім» средствами сатиры создан впечатляющий образ околонаучного проходимца Горлохвацкаго, использующего должность руководителя научного учреждения в личных корыстных целях. Разоблачающий и осуждающий потенциал талантливой критической интерпретации данного образа и его восприятия-оценки окружающими сотрудниками, воплощенной в театральных постановках и кинематографе, приобретает новые грани актуальности в наши дни. Ведь и сегодня в исследовательских учреждениях выявляется множество фактов приписок, принуждаемого «соавторства» и других должностных злоупотреблений, являющихся в своей сущности, в отличие от взятки, более утонченными, завуалированными формами коррупционности сотрудников как принимающих, так и осуществляющих «благодарственные подношения» должностному лицу. Подобного рода явления встречаются и в торговле, образовании, здравоохранении. А это во многом объясняется тем, что в нашей культуре, особенно бытовой, весьма размыты границы между взяткой и другими «подношениями» руководителю или специалисту и тем, что рассматривается нередко как благодарность. Так, многими нашими согражданами считается просто неприличным прийти на прием к врачу и не принести ему коробку конфет (или крепкий напиток, если врач мужского пола).

Повышение значимости культуры в антикоррупционной деятельности заключается в том, чтобы средствами художественной литературы, театра, кино, выступлениями СМИ формировать у граждан, особенно подрастающего поколения, не просто пассивную форму – «не давать взяток», но и – это гораздо важнее – активное неприятие, осуждение и противодействие всем формам коррупционной преступности.

Возрастание роли культуры диктуется распространенностью в мнениях и поведении многих наших сограждан представлений о необходимости «благодарить» должностное лицо за положительное решение интересующего человека вопроса, в том числе и посредством взятки. Проводимые Институтом социологии НАН Беларуси исследования показывают, что из более двух тысяч респондентов, высказывающих свое отношение к неслужебным материальным вознаграждениям должностных лиц («благодарности»), 19,8 % утверждают: «Если вопрос решен в мою пользу, то я должен отблагодарить». Причем нередко мотивируют такую позицию следующим образом: «Приходится давать взятку, иначе ничего не добьешься». Кстати, только треть опрошенных высказалась в том смысле, что любые «подношения» недопустимы ни в коем случае, но больше трети уклонились от ответа на данный вопрос.

Обратим внимание на одно примечательное обстоятельство: из общего массива опрошенных практически каждый 10-й откровенно признался, что в течение последнего года ему приходилось делать незаконное вознаграждение работникам власти и управления. Чаще всего были вынуждены делать это предприниматели (22 %), домохозяйки (19,4 %), служащие и специалисты производственной сферы (13,6 %), а также руководители не только низового и среднего звена (13,4 %).

В процессе социологического опроса выяснилось: чаще всего «благодарят» мздоимцев валютой, подарком или услугой. Так, валютой расплачиваются со своими «благодетелями» из чиновничьего мира руководители различных организаций (8,3 %), предприниматели (5,1 %), работающие пенсионеры (3,7 %). Предпочитают в таких случаях обойтись подарком сотрудники правоохранных органов (12,4 %), предприниматели (9,3 %) и домохозяйки (15 %). Отдают предпочтение услуге как способу «отблагодарить» должностное лицо домохозяйки (4,1 %), сотрудники правоохранных органов (3,0 %) и предприниматели (5,0 %). Наиболее часто в коррупционных сделках жертвой вымогательства со стороны должностных лиц выступают предприниматели (11,2 % от общей численности опрошенных из их среды), студенты (4,9 %). Однако потерпевшие от вымогательства со стороны должностных лиц очень редко в подобных случаях обращались в вышестоящие органы власти и управления. Чаще всего так действовали домохозяйки (8,7 %), рабочие (5,4 %), военнослужащие и сотрудники правоохранных органов (9,4 %). Обращаться с обжалованием незаконных действий работников власти и управления, подталкивающих заявителей и просителей к взяткодательству, считают бесполезным делом 11,3 % от об-

щего количества опрошенных. Среди предпринимателей количество таких мнений возрастает до 21,7 %, руководителей – до 16,4 %, работающих пенсионеров – до 13,5 %.

Из всего изложенного можно сделать определенный вывод: при всей важности и необходимости ужесточения государственно-правовых механизмов пресечения коррупции, необходимо данное направление антикоррупционной деятельности органично соединять с более широким использованием социокультурных факторов. Кроме того, следует принимать во внимание и такой интересный факт: более трети респондентов (35,2 %) утверждают, что наряду с правоохранительными и контрольными органами в борьбу с коррупцией должен включаться каждый гражданин.

Правомерность и актуальность более активного использования в антикоррупционной деятельности социокультурных факторов, поддерживаемая многими нашими соотечественниками, по мере движения от намерений к практическим действиям приобретает своеобразный «затухающий» характер. Такая ситуация в большой степени детерминируется низким уровнем нравственной и правовой культуры. Нельзя забывать, что для так называемого рядового гражданина пока еще взятка нередко является единственным надежным способом решить жизненно важную проблему, в том числе возникающую на вполне законном интересе. Для преодоления проявляющейся в данном случае инерционности мышления и поведения многих наших сограждан в отношении к коррупционным сделкам следует принимать более целенаправленные и активные действия по ряду взаимосвязанных направлений. Наиболее значимыми из них представляются:

последовательное и непреложное формирование в общественном мнении и повседневном поведении всех групп населения, прежде всего подростков и юношества, честности и скромности, нетерпимого отношения к подношениям незаслуженных подарков и вознаграждений, особенно материальных, к любым коррупционным действиям;

скоординированное проведение учебными заведениями, средствами массовой информации, общественными организациями разнообразных мероприятий, ориентированных на антикоррупционное образование и воспитание; основная задача здесь – создать в общностях учащихся и студентов, а затем и у взрослых людей, ценностную среду с антикоррупционным правовым и нравственным сознанием и поведением;

формирование и развитие у разных социальных групп умения и навыков обеспечивать и отстаивать свои права (личностные, групповые, общественные) в реальной жизнедеятельности, в том числе и во взаимоотношениях с властями, правоохранительными, контрольными, здравоохранительными, образовательными, коммерческими и иными структурами, уполномоченными принимать и реализовать те или иные решения; обеспечивать реализацию конституционно закрепленных прав, свобод и ответственности личности во всех сферах ее деятельности.

Формирование и совершенствование устойчивых правовых знаний и практически реализуемой правовой культуры различных групп населения может стать успешной и достигающей желаемого результата только в том случае, когда эта многогранная работа исследовательских организаций и учреждений образования, правоохранительных органов, общественных организаций, средств массовой информации будет черпать свои идеи, сюжеты, энергию воспитательных усилий из обширнейшего арсенала фундаментальных ценностей национальной и мировой культуры. Именно поэтому значимость культуры во всем богатстве ее сюжетов, форм, способов проявления существенно возрастает в преодолении коррупции в современном обществе.

Литература

1. Совещание о совершенствовании законодательства по борьбе с коррупцией // Официальный портал Президента Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://president.gov.by/ru/news_ru/view/soveshanie-overshenstvovani-zakonodatelstva-po-borbe-s-korrupsiiej-9414/ – Дата доступа: 10.03.2015.

2. *Достоевский Ф. М.* Дневник писателя за 1876 год // Полн. собр. соч.: в 30 т. Т. 24. Ленинград, 1982. С. 148.

3. *Бабосов Е. М.* Пресечение коррупции в Беларуси – важнейший фактор успешной модернизации страны. Минск, 2014. С. 201–224.

Ye. M. BABOSOV

babosov@yandex.ru

GROWING IMPORTANCE OF CULTURE IN OVERCOMING CORRUPTION

Summary

The features of culture in the context of its importance in overcoming corruption are marked. On the basis of the results of sociological research four major trends of cultural values in the anti-corruption campaign are highlighted.

УДК 316.46:303.443.2(476)

И. В. КОТЛЯРОВ

ДИХОТОМИЯ «ГОСУДАРСТВО–ГРАЖДАНСКОЕ ОБЩЕСТВО» В ИСТОРИЧЕСКОМ НАРРАТИВЕ (СОЦИОЛОГИЧЕСКИЙ ДИСКУРС)

(Представлено академиком Е. М. Бабосовым)

Институт социологии НАН Беларуси, Минск

Поступило 25.02.2015

Взаимоотношения государства и гражданского общества сложны и противоречивы по своей природе. Причем их характер оказывает непосредственное влияние как на эффективность функционирования политической системы общества в целом, так и власти как целостного образования. Следует особо подчеркнуть, что во все времена возникал вопрос: что важнее, гражданское общество или государство, что над чем возвышается, государство над гражданским обществом или гражданское общество над государством? Кто для кого существует: человек для государства или государство для человека? Эти проблемы до сих пор вызывают споры на самых различных уровнях общества.

Но прежде чем ответить на эти вопросы, необходимо дать четкие и конкретные определения гражданского общества и государства. Дефиниция «государство» давно и тщательно изучается. Термином «государство» обозначают особый тип социальных явлений, которые характеризуются следующими чертами: отношением власти и подчинения; монопольным использованием насилия теми, кто владеет властью; наличием правового порядка; относительным постоянством; институциональным измерением. В широком смысле слова государство – это общность людей, организуемая и представляемая единым органом власти и проживающая на определенной территории. С этой точки зрения государство тождественно стране или политически организованному народу. В узком смысле слова государство – это центральная организация политической системы, обладающая верховной властью на определенной территории и имеющая право издавать обязательные для всех граждан законы. В таком значении государство – институт, отличающийся от общества, имеющий определенный аппарат управления и полномочия и существующий наряду с политическими партиями и другими организациями. В социально-политической науке широко распространено следующее определение: государство – это организация политической власти, которая распространяется на всю территорию страны и ее население и располагает для этого специальным аппаратом управления, издает обязательные для всех указания и обладает самостоятельностью при решении внутренних и внешних проблем [1, с. 181, 197].

Со сложным, противоречивым и трудно уловимым гражданским обществом, вызывающим потоки формальной популистской фразеологии и массу ложных иллюзий, все гораздо сложнее. Мало кто знает, что это такое, понимает, о чем идет речь. До сих пор нет четкого и однозначного определения дефиниции, каждый исследователь вкладывает в него свой смысл, причем он, по образному выражению немецкого исследователя Юргена Коки, постоянно выскальзывает из рук подобно пудингу, который хотя и приколотить гвоздями к стене [2]. Содержание дефиниции «гражданское общество» не отличается особой строгостью, системностью и концептуальной обоснованностью. В основном гражданское общество определяется по «остаточному» принципу, исходя из тезиса – все, кроме экономики и государства, можно отнести к сфере гражданского. В конце прошлого столетия гражданское общество превратилось в политическое оружие. Хотя известный голландский исследователь Дирк ван ден Боом неоднократно подчеркивал, что понятие «гражданское общество» никогда не было научным термином, который мог бы служить об-

щеобязательным теоретическим обоснованием или определением современных общественных форм или общих представлений о целях. Он утверждал, что в результате различных интерпретаций понятие «гражданское общество» стало «амебообразным», расплывчатым, трудноуловимым и мягким со всех сторон; оно обладает чрезвычайной приспособляемостью, и его легко применить почти ко всему [3, с. 285].

Какая реальность стоит за данным понятием, каков его смысл? Ставя этот вопрос, не следует забывать о правиле «бритвы Оккама», запрещающей «умножать сущности». Может быть, в принципе, можно обойтись и без гражданского общества, тем более, что его нельзя потрогать, понюхать, попробовать на зуб. Являясь теоретической конструкцией второго порядка, дефиниция «гражданское общество» в своей интерпретации напрямую зависит от методологических воззрений на проблему определения такого фундаментального понятия, как «общество». На базе различных трактовок данного концепта постоянно идут дискуссии об основных структурных элементах «гражданского общества», отношениях и практиках, взаимоотношении гражданского общества и государства.

В восьмидесятых годах прошлого столетия в социальных науках стало модным утверждение, что функционирование различных форм знания можно понять только через рассмотрение их *нарративной* природы. В традиционном понимании нарратив определяется как текст, описывающий некую последовательность событий, как форма дискурса, через которую реконструируется и репрезентируется прошлый опыт. Под социологическим нарративом можно понимать совокупность дискурсивных образований различных жанров, сконцентрированных вокруг определенных общественных явлений, события или процессов. Некоторые ученые утверждают, что нарративы играют роль линз, сквозь которые независимые элементы существования рассматриваются как связанные части целого. Они задают параметры повседневного и определяют правила и способы идентификации объектов, которые подлежат включению в дискурсивное пространство [4].

Гражданское общество – это феномен исторический. Прежде чем добиться серьезных успехов формирования свободной личности, обеспечения прав и свобод людей, оно прошло долгий и очень сложный путь. Это был путь постепенного и осознанного завоевания у различных властных структур жизненного пространства, в пределах которого могла бы реализовываться человеческая воля. Каждая историческая эпоха создавала конструктивную модель как гражданского общества, так и взаимоотношений с государством, задавала масштабы пространства человеческой свободы, формулировала идеал гражданского общества и предлагала соответствующие предпосылки для его практической реализации.

В современных социально-политических исследованиях часто используют дихотомический метод. Дихотомия – последовательное деление целого, множества, понятий, терминов на пары «соподчиненных» элементов. Это помогает более детально анализировать исследуемые дефиниции, делать правильные выводы. Тем более, что целый ряд современных ученых используют данный метод при исследовании гражданского общества.

С позиций современных представлений о гражданском обществе можно выделить несколько дихотомических взаимоотношений естественного состояния, общества и государства. Идея гражданского общества (но только смысл) восходит к Древней Греции и античному Риму. В античном обществе был сформирован институт права, *государство-полис обладало властью над гражданами и являлось независимым политическим субъектом*. В зрелой форме оно представляло систему самоуправления. Неотъемлемым атрибутом античной общественной жизни было народное собрание. В Афинах оно называлось эkkлeсия, в Спарте – апелла, в Риме – комиции. Греческое народное собрание – агора – было центром политической и общественной жизни. В разных государственных образованиях полномочия народного собрания были различными. По-разному они соотносились с другими структурами управления и самоуправления. Это взаимоотношение и определяло характер общественного строя [5; 6].

Однако в любом случае верховенством власти обладал народ как носитель суверенитета. Граждане полиса хорошо знали друг друга, его интересы часто совпадали с частными интересами отдельных граждан. По этой причине некоторые современные ученые считают, что историко-философские и социально-политические основания гражданского общества можно

найти в античности, что это был период, в котором существовали предпосылки его формирования [7].

С таким подходом трудно согласиться. Можно ли считать гражданским общество, где на двух свободных граждан приходилось три раба, где слабых детей сбрасывали в пропасть, где одни люди убивали других ради развлечения третьих? Кроме того, это было время, когда государство и общество понимались как единая дефиниция. В трудах древних мыслителей политика отождествлялась с государством, понятия «общество» и «государство» выступали в качестве синонимов, которые охватывали все сферы жизни людей и предполагали взаимосвязанность человеческой жизни и власти. Даже Платон, размышляя о совершенном человеке и государстве, был убежден, что пока государство далеко от идеала, нельзя надеяться на внутреннее преобразование человека. Он уделял особое внимание проблемам идеального государственного устройства, считая, что идеальное государство возможно лишь при идеальном распределении общественных обязанностей. Такое государство включает в свою структуру общество, а не противостоит ему.

Считается, что идея свободы и выбора пронизывала христианскую веру, и это детерминировало образование религиозных объединений как элементов гражданского общества в Средние века. Но если вспомнить о религиозных орденах (тамплиеров и капуцинов, театинцев и иезуитов), инквизиции, цензуре во времена Контрреформации, то этот тезис уже не кажется правильным. Апогеем религиозного противостояния в то время стала Варфоломеевская ночь – массовое убийство гугенотов, начавшееся в Париже в ночь на 24 августа 1572 г., праздник св. Варфоломея. Погибло около пятидесяти тысяч человек. О каком успешном процессе становления гражданского общества в то время может идти речь.

Новый период в развитии гражданского общества был связан с идеями Френсиса Бэкона, Гуго Гроция, Томаса Гоббса, Джона Локка, Жана-Жака Руссо, Шарля Луи Монтескье и некоторых других мыслителей, которые в своих работах выражали требования времени, детерминирующие борьбу формирующейся буржуазной демократии против абсолютной монархии. По мере развития общественных отношений дихотомия «естественное состояние–гражданское состояние (общество)» постепенно начала сменяться дихотомией «гражданское общество–государство». В ее основе лежало представление о гражданском обществе как неполитической сфере социума, противостоящей государству или сосуществующей с ним.

Следует подчеркнуть, что первая наиболее значимая работа о гражданском обществе была написана английским философом Томасом Гоббсом в один из самых сложных периодов английской истории. В старой и доброй Англии XVI в. основным развлечением стала смертная казнь через повешение. В центре Лондона находились две огромные виселицы, на которых помещалось по 24 человека. На казнь приходили как на праздник. Такие виселицы были сооружены вдоль всех дорог страны. На них долгое время висели противники режима. А протестовать было против чего. В то время в стране происходит невиданный подъем производства изделий из овечьей шерсти. Овцам было необходимо где-то пастись. Когда властным элитам стало понятно, что «овцы – это прибыль, крестьяне – препятствие», судьба последних была решена. Для расширения пастбищ освобождались земли от мелких крестьянских хозяйств, новые пастбища огораживались частоколами, изгородями, рвами. Оставшиеся без земли крестьяне отправлялись на большие дороги, где их ждали королевские судьи, которые многих отправили на виселицу. Томас Мор писал, что «овцы съели людей». Число обездоленных людей росло. Как результат они взялись за вилы, топоры и мушкеты. Постоянная работоторговля, огораживания и казни за украденную булку обернулись всеобщим кровавым торжеством английской буржуазной революции.

Жизнь Т. Гоббса приходилась на это страшное время, в ходе которого был казнен король Карл I – «тиран, изменник, убийца и враг государства». Толпы возбужденного народа испугали философа. Известный французский писатель и государственный деятель, критик и историк литературы Абель-Франсуа Вильмен в книге «История Кромвеля» писал о Т. Гоббсе: «...Особенно в зрелище английской революции он почерпнул любовь к деспотизму, презрение к религии, профанированной столькими безумствами, этот позорный культ рока и силы, к которому он свел все верования и все права. Принимая абсолютную власть из ненависти к народным неистовствам, прибегая к атеизму, чтобы избегнуть нелепостей сект, этот неверующий философ был

человеком, наиболее преданным королевской власти и одним из наиболее страстных врагов всяких политических реформ» [8, с. 137]. Чтобы доказать права короля и убедить элиту в необходимости неограниченной верховной власти для обеспечения мира, Т. Гоббс написал в 1647 г. книгу «О гражданине», а затем в 1651 г. – «Левиафан, или Материя, форма и власть государства церковного и гражданского». Этими книгами, которые после его смерти были присуждены Оксфордским университетом к сожжению, он нажил себе огромное множество врагов как в науке, так и в личной жизни.

Т. Гоббс в своих работах доказывал, что прежде чем объединиться в государство, люди жили в естественном состоянии, которое характеризовалось наличием равенства и необузданных страстей, всеобщей вражды и страха смерти, и, самое главное, полным отсутствием частной собственности. В таком состоянии нормальная жизнь невозможна. Поэтому люди убедились, что необходимо найти другую форму человеческого общежития. Для этого необходимо уничтожить источник борьбы людей друг с другом – «все принадлежит всем». Люди закрепили собственность за конкретными лицами и перенесли принадлежащие им права на собрание, водворяющее в стране мир, спокойствие и порядок. Так было образовано государство и тем самым положено начало «гражданскому состоянию», в котором каждый человек должен подчинить свою волю всеобщей воле, представляющей волю всех и каждого. «Созданное таким образом единение называется государством или гражданским обществом (*societas civilis*), а также гражданским лицом (*persona civilis*)», – подчеркивает Т. Гоббс [9, с. 331]. Однако возникает вопрос, является ли справедливым, свободным, гражданским общество, уставленное виселицами.

Джон Локк и его сторонники доказывали, что жить в мире намного выгоднее, чем убивать друг друга и вешать на площадях. Они понимали гражданское общество как сообщество полноправных и свободных граждан, равных в своем достоинстве и живущих по естественным законам до и вне политики, пространство, детерминирующее независимость гражданина от государства и других граждан, защиту его прав и свобод, непосредственно связанных с гражданской ответственностью, активностью и долгом. Теория Д. Локка подчеркивает мирное человеческое существование в естественном состоянии. Причем в работах Дж. Локка «Два трактата о государственном правлении» и «Опыт о человеческом разуме» естественное состояние намного больше походило на нынешнее понимание гражданского общества, чем на гражданское состояние. Естественное состояние – это «состояние полной свободы в отношении действий и распоряжения своим имуществом и личностью», «состояние равенства, при котором всякая власть и всякое право являются взаимными, никто не имеет больше другого» [10].

Жан-Жак Руссо в работе «Рассуждение о происхождении и основаниях неравенства между людьми» связывал понятие гражданское общество с отношениями собственности. Фраза Ж.-Ж. Руссо: «Первый, кто, огородив участок земли, придумал заявить: Это мое! и нашел людей достаточно простодушных, чтобы тому поверить, был подлинным основателем гражданского общества» [11, с. 72] – стала классической. У классика крайне отрицательное отношение к частной собственности. Ж.-Ж. Руссо отмечал: «От скольких преступлений, войн, убийств, несчастий и ужасов уберечь бы род человеческий тот, кто, выдернув колья или засыпав ров, крикнул бы себе подобным: Остерегитесь слушать этого обманщика; вы погибнете, если забудете, что плоды земли – для всех, а сама она – ничья!» [11, с. 72].

Дальнейшее развитие дефиниция «гражданское общество» получила в трудах И. Канта, Г. Гегеля, К. Маркса, Ф. Энгельса и других мыслителей. Г. Гегель впервые достаточно четко разделил дефиниции «гражданского общества» и «государства». Он рассматривал их в качестве последовательных ступеней объективации Абсолютного Духа, реализующих общественный интерес в его групповом (гражданское общество) или всеобщем, универсальном (государство) смысле. Гражданское общество представляет собой особую стадию в диалектическом движении от семьи к государству в процессе длительной и сложной исторической трансформации. «Гражданское общество, – подчеркивал великий мыслитель в работе «Философии права», – есть дифференциация, которая выступает между семьей и государством, хотя развитие гражданского общества наступает позднее, чем развитие государства; ибо в качестве дифференциации оно предполагает государство, которое оно, чтобы пребывать, должно иметь перед собой как нечто самостоятельное.

Гражданское общество создано, впрочем, лишь в современном мире, который всем определениям идеи предоставляет их право» [12]. Г. Гегель понимал под гражданским обществом относительно независимую от государства совокупность отдельных индивидов, классов, групп и институтов, взаимосвязь которых регулируется гражданским правом. Он показал, что гражданское общество сформировалось в результате исторической трансформации общественной жизни, диалектического движения от семьи к государству [12].

В современной жизни гражданское общество рассматривается и как идеальная нормативная конструкция, и как реальный конкретно-социальный феномен. Профессор философии, логики и научного метода Лондонской школы экономики Лондонского университета, профессор социальной антропологии Кембриджского университета Эрнст Геллнер в работе «Условия свободы. Гражданское общество и его исторические соперники» подчеркивал, что гражданское общество – это совокупность различных неправительственных институтов, достаточно сильных, чтобы служить противовесом государству и, не мешая ему, выполнять роль миротворца и арбитра между основными группами интересов, сдерживать его стремление к доминированию и атомизации остального общества» [13].

При всем многообразии исторически сложившихся видов общественного и государственного порядка несколько признаков – быть свободными и обладать гражданскими правами и свободами, участвовать в делах государства (в той или иной форме), реализовать и защищать свои интересы вне и помимо государства – детерминируют формирование гражданского общества. Оно возникает тогда, когда открывается реальная возможность участия экономически свободных индивидов в государственной деятельности, а также возможность реализации их прав, свобод, интересов путем самоорганизации.

В конце прошлого года Институт социологии Национальной академии наук Беларуси провел социологический опрос изучения общественного мнения по проблемам социально-политической ситуации в Республике Беларусь. Один из вопросов касался отношения жителей Беларуси к гражданскому обществу. Гражданское общество в общественном сознании современных белорусов ассоциируется, прежде всего, со свободой личности и обеспечением прав человека (51,5 %), активным участием граждан в работе органов власти и управления (42,4 %), гласностью и доступностью информации о положении дел в стране (42,1 %), свободой политических взглядов и убеждений (25,8 %), наличием независимых средств массовой информации (18,9 %), независимыми профсоюзами (15,7 %), конструктивным сотрудничеством политических партий и государства (13,3 %) [14; 15].

Отмечая сложность и многофункциональность понятия гражданское общество, учитывая, прежде всего, позитивные подходы Томаса Пейна, Алексиса Токвиля и Джона Стюарта Милля, предлагаю авторское определение *гражданского общества* – это свободное и справедливое социальное пространство равных возможностей, которое формируется на основе принципов морали и демократии, политического плюрализма и правового равенства граждан, их самоопределения и самоорганизации, пространство, в котором происходит переход некоторых властных функций от государства к независимым от власти общественным структурам, способным создавать необходимые и достаточные условия для развития личности, реализации ее прав, удовлетворения законных интересов и важнейших потребностей, формирования высоких морально-нравственных идеалов и принципов, ценностей и ориентаций, роста правосознания и правовой культуры, гражданской самодетельности и чувства долга. Основой гражданского общества является цивилизованная и самодетельная, креативная и полноправная личность, поэтому его сущность и качество зависит от личностных характеристик составляющих его индивидов. Формирование гражданского общества неразрывно связано с формированием индивидуальной свободы и самооценности каждого человека.

Говоря о взаимоотношениях гражданского общества и государства, следует отметить, что в социально-политической теории имеются несколько важнейших моделей их взаимодействия. Идеальной моделью взаимодействия гражданского общества и государства является полное равенство всех ее структур и элементов («сильное государство–сильное гражданское общество»), при котором действует принцип паритета. Однако в истории становления и развития современ-

ного общества ничего подобного никогда не наблюдалось. Их мирное сосуществование постоянно нарушалось, уступая место постоянному давлению друг на друга. Как результат, ни одной стране или цивилизации не удалось сформировать модель взаимоотношений гражданского общества и государства в завершённой форме.

Первой моделью с определенной долей условности можно считать ту модель, которая сформировалась в античные времена *«гражданское общество – это государство»*. Исходные категории в осмыслении гражданского общества заимствованы из обихода Древней Греции и Древнего Рима, однако самого этого явления в античном мире не было и быть не могло. Полис представлял собой нерасчленимо слитное существование общества и государства, гражданина и политика. Не знало этой категории и феодальное общество, в недрах которого зарождались структуры гражданского общества: самоуправляющиеся города-коммуны и купеческие гильдии, ремесленные корпорации и монашеские ордены. Многие мыслители того времени, рассматривая дихотомию *«гражданское общество–государство»*, отдавали предпочтение в ней государству. *«Первичным по природе является государство – по сравнению с семьей и каждым из нас; ведь необходимо, чтобы целое предшествовало части»* [5], – писал Аристотель. Т. Гоббс утверждал, что *«... вне государства – владычество страстей, война, страх, бедность, мерзость, одиночество, варварство, дикость, невежество; в государстве – владычество разума, безопасность, богатство, благопристойность, изысканность, знание и благосклонность»* [9].

Американский социолог Адам Селигман в книге *«Идея гражданского общества»* отмечал, что в современных условиях границы между гражданским обществом и государством стерлись, гражданское общество уступило место *«массовому обществу»*, где связи между людьми стали формальными, безличными, не осуществляется в необходимых масштабах кооперация человеческого потенциала, а права человека обеспечиваются государством. Поэтому, по мнению А. Селигмана, гражданского общества в развитых государствах сегодня уже нет, говорить о нем можно только применительно к странам *«третьего мира»* или бывшим коммунистическим государствам, где гражданское общество создается [16].

По мере развития капиталистических отношений, трансформации бывших гильдий в кооперативы и промышленные корпорации, институтов самоуправления – в мэрии и муниципалитеты, формирования системы независимых от государства общественных структур и отношений, призванных обеспечить условия для самореализации отдельных индивидов и коллективов, реализации частных интересов и потребностей, стала создаваться популярная в настоящее время модель *«гражданское общество против государства»*.

Известные мыслители Шарль Луи Монтескье, Жан-Жак Руссо, Вильгельм фон Гумбольдт, Карл Маркс, рассматривая дихотомию *«гражданское общество–государство»*, считали государство чуждым и временным эпизодом развития гражданского общества. Именно оно ограничивает свободу и права человека, плодит агрессию и бедность, несправедливость и социальные пороки, а гражданское общество выступает за равенство и благосостояние людей, социальную защиту и социальную справедливость, заботится о бедных и обиженных жизнью людях. Идеалом общественного устройства является безгосударственная организация. Ш. Л. Монтескье был убежден, что гражданское общество есть высшая четвертая ступень человеческой истории после естественного состояния, семьи и общества героического времени [17]. Известный немецкий просветитель В. фон Гумбольдт утверждал, что *«государственный строй не есть самоцель, он лишь средство для развития человека»* [17].

Американский журналист Томас Пейн наиболее ярко описал модель *«гражданское общество против государства»*. В основу своих произведений он положил идею их противостояния. Общество, по его мнению, требует минимального политического вмешательства. Государство должно существовать в строго ограниченных рамках, установленных и закрепленных путем волеизъявления граждан через механизмы народного представительства. Его власть, по Т. Пейну, должна быть ограничена в пользу гражданского общества, так как каждому индивиду по своей природе присуще стремление к коллективизму. Чем совершеннее общество, тем успешнее оно регулирует собственную жизнедеятельность и меньше нуждается в управлении со стороны государства [18]. Государство должно существовать в строго ограниченных рамках, установленных и закреплен-

ных путем волеизъявления граждан через механизмы народного представительства. По мнению Т. Пейна, «общество создается нашими потребностями, а правительство – нашими пороками; первое способствует нашему счастью положительно, объединяя наши благие порывы, второе же – отрицательно, обуздывая наши пороки; одно поощряет сближение, другое порождает рознь. Первое – это защитник, второе – каратель» [18, с. 21].

Хотя концепция «гражданское общество против государства» не выдержала проверку временем, однако, когда оппозиции выгодно, она активно ее использует. Типичный пример – Украина. Там юродствующие политики заявили о формировании гражданского общества и позвали народ на улицы. Смысл подобных призывов состоял в следующем: власть ущемляет народ и борцов за его свободы, такая власть нам не нужна, выступим все вместе против такой власти! В массовое сознание стали внедряться идеи, что гражданское общество всегда против власти и не входящие в него, не протестующие против государства люди – это быдло, холопы, «москальи».

Майдан стал прообразом новой «украинской» модели гражданского общества. Он явился продуктом весьма специфической самоорганизации общества, превратился в тренировочную площадку для организации протестного движения, дал мощный толчок росту антигосударственной активности людей, причем явно в извращенной форме.

Когда Майдан по всей стране перешёл в «горячую» фазу, «майданарбайтеров», получавших деньги от зарубежных фондов, и обычных «рассерженных горожан», составлявших основную массу «гражданского общества», оказалось недостаточно для столкновений с милицией и штурма городских администраций. Тогда на политической сцене, как в Польше и Чехословакии, появились хорошо организованные экстремистские силы, которые при ближайшем рассмотрении оказались праворадикальными военизированными формированиями. Как результат, Майдан совершил государственный переворот и сверг законно избранную народом власть. На страницах газет и журналов, на экранах телевизоров главными новостями стали убийства и расправы, пожары и истязания, захваты административных зданий и формирование «национальной гвардии», коктейли Молотова и победная война «до конца». Героями стали галицкие старики, грозящие истребить всех русских; юные евро-леди, фотографирующие на фоне агонии женщин, горящих заживо в Одесском доме профсоюзов; обезумевшая экс-премьер-министр, призывающая сбросить атомную бомбу на Россию. Смерть стала символом гражданского общества. Не свобода и любовь, не равенство и братство, а именно – смерть.

Когда пролилась первая кровь и над Майданом взметнулись бандеровские стяги, многие из тех, кто ранее активно поддерживал гражданское общество в понимании Майдана, призадумались. Та власть, которая установилась в стране после падения избранного народом правительства, совершенно не собиралась реализовывать основные принципы гражданского общества – законность и правопорядок, справедливость и свободу, демократию и уважение к закону и людям. Майдан показал полное душевное расстройство огромной части украинского общества, настроенной на добровольный акт социального самоубийства во имя безумного плана европейской интеграции. Кризис гражданской идентичности украинского социума, нравственный распад украинского самосознания – один из важнейших результатов противостояния на Майдане, формирования новой украинской модели гражданского общества.

Насилие как форма политической борьбы стало прочно внедряться в украинское гражданское общество. Те, кто на крови пришел к власти, прекрасно понимали, что именно таким образом можно добиться поставленных целей. Как результат, в городе-герое Одесса живыми горели дети и старики, а активнейшие субъекты гражданского общества аплодировали трагедии. В Киеве офис коммунистов подвергся разгрому. Парадоксально, но гражданское общество стало полностью отрицать правовые установки и процедуры.

Гражданское общество в Украине сегодня находится в организационной, кадровой, идейной, морально-нравственной коме. Оно не имеет реальных возможностей влиять на развитие социума. Парадоксально, но украинское гражданское общество полностью уничтожило украинское государство: молодежь никогда не простит евроинтеграторам стариков, заживо сожженных фосфором где-то под Луганском. Поразительно, но украинское гражданское общество похоронило мечту о свободном, добром, справедливом социальном пространстве, которое называется гражд-

данским обществом. Для многих простых людей из юго-западных областей Украины не понятно, как может быть свободным и справедливым общество, где активные его субъекты расстреливают лежащих стариков в больницах, выбрасывают младенцев из колыбелей, где основные ценности – снаряды из установок «Град», и где о словах «гуманность, демократия, права человека, любовь к друг к другу» давно забыли.

Зачатки модели «государство против общества» появились в Китае еще в IV в. до н. э. Известный мыслитель Шан Ян утверждал, что государство сильно, когда народ слаб. Идущее правильным путем правительство стремится ослабить общество. Через много сотен лет модель «государство против гражданского общества» стала популярной в Европе. С ростом радикальных настроений некоторые мыслители испугались революционных бурь, угрожающих основам устоявшегося государственного строя. В любых призывах к переустройству жизни они видели опасное подстрекательство, идущее вразрез с социальной реальностью. Авторы данной модели считали, что именно гражданское общество является причиной постоянных конфликтов и были убеждены в необходимости более жесткого государственного правления. Они пытались найти возможность устранить существующие противоречия, неизбежно возникающие в буржуазном государстве, средствами самого государства. Г. Гегель утверждал, что гражданское общество – это исторически сформировавшаяся сфера жизни человека, являющаяся частью государства. Он рассматривал гражданское общество как институт, позволяющий интегрировать индивида и семью в государственную систему, и который должен полностью подчиняться государству. Модель «государство против гражданского общества» достаточно четко прослеживалась в трудах Иеремии Бентама, Жана Шарля Деонара Симонда де Сисмонди, Пауля Пфифера. Она приобрела более или менее завершенный характер в исследованиях Лоренца фон Штейна «Социализм и коммунизм в современной Франции» и «История социального движения Франции с 1789 г.». Л. фон Штейн, как и Гегель, разделял государство и гражданское общество. Он считал, что государство и гражданское общество находятся в постоянном дихотомическом противопоставлении, что порождает огромное количество проблем. В то же время государство является единственным гарантом социальной справедливости и стабильности и возвышается «над всеми остальными общественными институтами и интересами» [19; 20]. Л. фон Штейн признавал, что общество делится на классы. Однако, считал он, если общество делится на классы, то государство должно носить надклассовый характер. Поэтому оно должно быть выше общества, в том числе, и гражданского. Примерно таких же взглядов придерживается профессор Боннского университета Иозеф Изензее. «Государство, – утверждал он, – существует в виде того, что противопоставлено обществу» [21, с. 16].

Идеальной моделью взаимоотношений современного гражданского общества и государства является полное равенство всех ее структур и элементов (модель «*сильное государство – сильное гражданское общество*»), при котором действует принцип паритета, равенства, справедливости.

Однако постоянно возникает вопрос: чем отличается современное государство от гражданского общества? Каковы основа и смысл их взаимодействия?

Наиболее простой подход, который постоянно используется в социально-политических исследованиях рассматриваемой проблематики, – это дихотомическое рассмотрение параметров и характеристик гражданского общества в сравнении с государством.

Государство и гражданское общество – самостоятельные и независимые социально-политические явления, имеющие различные цели и задачи, функции и связи. Однако независимость гражданского общества заключается, прежде всего, в том, что оно выполняет в общественной жизни иные, чем государство, функции и действует на иных принципах. Они различными способами и средствами интегрируют людей, составляющих одну и ту же человеческую общность.

Прежде всего, следует отметить, что для государства характерно преобладание иерархических связей и вертикальных отношений, а для гражданского общества – преобладание горизонтальных связей и отношений [22; 23].

Гражданское общество выражает частные, партикулярные интересы его субъектов, которые, как правило, эгоистичны, государство способствует реализации публичного, общего интереса. Экономической основой гражданского общества является частная собственность, государство поддерживает в этом аспекте полный плюрализм.

В гражданском обществе отсутствует единая центральная организация, выполняющая от имени всего общества властные функции, государство имеет централизованный аппарат, олицетворяющий публичную власть.

Гражданское общество характеризуется преимущественно естественными механизмами объединения индивидов в социальные группы и организации, государство предполагает искусственный способ – юридические связи. Гражданское общество объединяет людей сложным переплетением свободно реализуемых частных интересов, государство – законами, различными нормативными актами.

Гражданское общество имеет специфическую модель общественного регулирования, которая способствует взаимопониманию интересов отдельных граждан и требований нормативных актов, отражающих интересы общества. Государство осуществляет регулирование общественных отношений при помощи правовых норм.

Определенные противоречия, постоянно существующие между государством и гражданским обществом, не должны превращать эти социальные структуры в непримиримых врагов. Конструктивное взаимоотношение государства и гражданского общества является серьезным катализатором развития социальных отношений и организмов. Важно на научном уровне построение теоретических моделей эффективного и конструктивного взаимодействия реально существующих явлений и процессов – общества, государства и системы их взаимосвязей. Полноценное гражданское общество возможно тогда, когда оно находится в состоянии равноправного партнерства и качественного правового взаимодействия с государством [22; 23].

Гражданское общество и государство должны находиться в постоянном динамическом равновесии. Резкое ослабление гражданского общества может привести к гипертрофированному росту государства и сделать его тоталитарным. Ослабление государства ведет к росту хаоса, анархии, усилению власти толпы, торжеству деструктивных элементов. Типичный пример – события в современной Украине.

При развитии белорусской модели взаимоотношений государства и гражданского общества важно учитывать не только западные и восточные концепции, но, прежде всего, собственный опыт, обусловленный традициями, культурой, менталитетом, уровнем правовой культуры и правосознания белорусских граждан. Необходима модель типа контракта между гражданским обществом и государством, в котором оговорены обязанности двух сторон, направленные на защиту интересов государства, общества и народа. В рамках этой модели белорусское государство должно гарантировать безопасную, полнокровную и достойную жизнь своих граждан, их счастливое детство, спокойную и обеспеченную старость, безопасность жизни и труда, отвечать за качество и последствия принимаемых управленческих решений. Гражданское общество должно взять на себя определенную долю ответственности за положение дел в стране, принять участие в формировании основ национальной идеологии и стратегии национального развития; осуществлять гражданский контроль над деятельностью органов и институтов государственной власти; добиваться личной ответственности государственных служащих за качество и последствия их управленческих решений. Тогда не будет никаких катаклизмов в белорусском обществе и государстве, будут политические и социальные стабильность и спокойствие.

Литература

1. Гребень В. А., Котляров И. В. Политология. Структурно-логическая и графоаналитическая модель. Минск: МИУ, 2011. – 592 с.
2. Кока Ю. // Неприкосновенный запас. 2003. № 3. С. 10–24.
3. Boom D. van den // Bundesrepublik Deutschland: Politisches System und Globalisierung. Munster etc., 2000. S. 245–295.
4. Шейгал Е. И. // Политическая лингвистика. Екатеринбург, 2007. Вып. (2)22. С. 86–93.
5. Аристотель. Соч.: в 4 т. М.: Мысль, 1984. Т. 4. С. 375–644.
6. Платон. Соч.: в 3 т. М.: Мысль, 1971. Т. 3, ч. 1. С. 89–454.
7. Контев А. В. // Проблемы эволюции общественного строя и международных отношений в истории западноевропейской цивилизации: сб. ст. / под ред. Ю. К. Некрасова. Вологда: Русь, 1997. С. 11–30.
8. Фейербах Л. История философии. М.: Мысль, 1974. Т. 1. – 544 с.
9. Гоббс Т. Соч.: в 2 т. М.: Мысль, 1991. Т. 2. – 731 с.
10. Локк Д. Соч.: в 3 т. М.: Мысль, 1988. Т. 3. С. 137–405.

11. *Руссо Ж.-Ж.* Трактаты. М.: Наука, 1969. С. 31–108.
12. *Гегель Г.* Философия права. М.: Мысль, 1990. – 524 с.
13. *Геллнер Э.* Условия свободы. Гражданское общество и его исторические соперники. М.: Московская школа политических исследований, 2004. – 240 с.
14. *Котляров И. В.* // Беляя вежа. 2014. № 7. С. 92–105.
15. *Котляров И. В.* // Беларус. думка. 2015. № 1. С. 89–96.
16. *Seligman A.* The Idea of Civil Society. New York: Free Press, 1992. – 235 p.
17. *Гумбольдт В. фон* // Язык и философия культуры. М., 1985. С. 25–142.
18. *Пейн Т.* Изб. соч. М.: АН СССР, 1969. – 633 с.
19. *Штейн Л. фон.* История социального движения Франции с 1789 г. СПб.: Тип. А. М. Котомина, 1872. С. 95.
20. *Stein L.* Der Socialismus und Communismus des heutigen Frankreichs. Ein Beitrag zur Zeitgeschichte. Leipzig, 1842. – 219 s.
21. *Изензее И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 12. Социально-полит. исследования. 1992. № 6. С. 24–50.
22. *Гаврилов А. В.* Государство и гражданское общество: функциональный анализ взаимодействия: дисс. ... канд. юрид. наук: 12.00.01 / [Нижегор. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского]. Нижний Новгород, 2007. – 169 с.
23. *Косов Г. В., Паслер О. В.* Модели взаимодействия гражданского общества и государства в глобальной общественно-политической системе. Ставрополь: Ставролит, 2010. – 200 с.

I. V. KOTLYAROV

kotlarov@socio.bas-net.by

“STATE–CIVIL SOCIETY” DICHOTOMY IN HISTORICAL NARRATIVE (SOCIOLOGICAL DISCOURSE)

Summary

Internal contradictions of the modern concepts of state and civil society and their sociological, political, and ideological subtexts are revealed. Shortcomings and inadequacies of these definitions are considered in view of identifying ways to improve their social significance, as well as a rethinking of theoretical heritage and views of political sociology researchers on state and civil society. The need to change the semantic content, the angle of view and criteria used for the analysis of state and civil society in modern conditions, is justified.

АГРАРНЫЕ НАУКИ

УДК 637.5.04/07:636.4.082(476)

*М. А. ПЕТУХОВА***АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ БЕЛКОВ
МЯСА СВИНЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНОТИПОВ***(Представлено академиком И. П. Шейко)*

НПЦ НАН Беларуси по животноводству, Жодино

Поступило 18.02.2015

Введение. Пищевая и биологическая ценность мяса зависит главным образом от содержащихся в нем белков. Белки в питании человека занимают особое место. Они выполняют ряд специфических функций, свойственных только живой материи. Белковые вещества наделяют организм пластическими свойствами, заключающимися в построении структур субклеточных включений (рибосом, митохондрий и т. д.), и обеспечивают обмен между организмом и окружающей внешней средой. В обмене веществ участвуют как структурные белки клеток и тканей, так и ферментные и гормональные системы.

Эффективность обмена белков в значительной степени зависит от количественного и качественного состава пищи. При поступлении белков (с пищей) ниже рекомендуемых норм в организме начинают распадаться белки тканей (печени, плазмы крови и т. д.), а образующиеся аминокислоты – расходоваться на синтез ферментов, гормонов и других, необходимых для поддержания жизнедеятельности организма, биологически активных соединений.

Состояние белкового обмена в большей степени зависит от недостатка или отсутствия незаменимых аминокислот. Клетки организма человека не могут синтезировать необходимые белки, если в составе пищи отсутствует хотя бы одна незаменимая кислота [1].

Наряду с этим важными являются показатели биологической ценности белка, которые характеризуют качество белкового компонента продукта, обусловленное как степенью сбалансированности состава аминокислот, так и уровнем переваримости и ассимиляции белка в организме [2].

Установлено, что переваримость питательных веществ свинины составляет 90–95 %. Это свидетельствует о ценности свинины как источника белков в рационе человека и необходимости ведения селекции пород свиней, разводимых в Республике Беларусь, на получение свинины, сбалансированной по аминокислотному составу.

Цель работы – провести сравнительный анализ аминокислотного состава образцов длиннейшей мышцы спины молодняка разводимых в Республике Беларусь пород свиней.

Материалы и методы исследования. Исследования проводились в СГЦ «Заднепровский» Оршанского района Витебской области в 2012–2013 гг. Использовали образцы длиннейшей мышцы спины молодняка следующих пород: белорусская крупная белая (БКБ), белорусская черно-пестрая (БЧП), белорусская мясная (БМ), дюрок (Д), ландрас (Л), йоркшир (Й).

Для изучения аминокислотного состава мышечной ткани при убое живой массой 100 кг от шести животных каждой породы были отобраны образцы мышечной ткани.

Лабораторные исследования по определению аминокислотного состава мышечной ткани выполнялись в условиях отдела научно-исследовательских экспертиз Научно-исследовательского института прикладной ветеринарной медицины и биотехнологии УО «Витебской ордена «Знак Почета» государственной академии ветеринарной медицины». В исследованиях использовались общепринятые методики: ГОСТ 25011–81 «Мясо и мясные продукты. Методы определения бел-

ка», МВИ.МН 1363–2000 «Методы определения аминокислот в продуктах питания с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии». В исследованиях использовался высоко эффективный жидкостный хроматограф Hewlett Packard 1100.

Обработка и анализ полученных результатов проводились общепринятыми методами вариационной статистики на ПК.

Результаты и их обсуждение. Биологическая ценность мяса зависит от количества и соотношения в нем аминокислот. Для оценки качества белка был проведен сравнительный аминокислотный анализ образцов длиннейшей мышцы спины (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Аминокислотный состав мяса свиней, мг/100 г, М ± m

Аминокислота	Порода					
	БКБ	БМ	БЧП	Й	Л	Д
<i>Незаменимые аминокислоты</i>						
Аргинин	1451** ± 104,5	1045*** ± 59,0	1973 ± 67,2	1281*** ± 44,2	1444*** ± 74,2	1797 ± 115,2
Лизин	1726 ^{*бм,***й,***л} ± 103,0	2216 ± 122,0	2318 ± 102,2	2404 ± 131,8	2407 ± 96,7	2431 ± 132,7
Фенилаланин	1068**й ± 63,6	1033***й ± 56,4	1121**й ± 54,2	1566 ± 89,8	1211**й ± 64,8	981***й ± 52,3
Гистидин	757*й ± 49,6	814 ± 47,2	862 ± 49,4	960 ± 51,1	855 ± 43,2	794*й ± 41,6
Лейцин	1704 ± 91,7	2119 ± 143,4	2374 ± 111,1	1282 ^{*бб,***бм,***л} ± 71,5	2183 ± 123,5	2240 ± 127,1
Изолейцин	1963 ± 106,1	1322 ^{***бб,***й} ± 77,0	1381 ^{**бб,***й} ± 83,7	2053 ± 108,9	1254 ^{***бб,***й} ± 30,0	1190 ^{***бб,***й} ± 65,9
Метионин	523***й ± 28,6	579***й ± 32,2	577***й ± 26,0	834 ± 43,8	414***й ± 20,4	516***й ± 27,3
Валин	1216**й ± 79,9	1186***й ± 48,9	1350*й ± 73,3	1728 ± 105,6	1530 ± 83,9	1460 ± 82,6
Триптофан	265*й ± 14,9	279 ± 15,4	267*й ± 13,6	316 ± 16,9	290 ± 10,2	231*й ± 13,3
Треонин	720 ^{***,***л} ± 41,5	1033 ^{***,л} ± 56,5	1310 ± 45,5	883 ^{***,л} ± 54,6	1253 ± 66,7	1097* ± 67,1
Сумма незаменимых аминокислот	11393*** ± 150,2	11626*** ± 291,1	13533 ± 214,9	13307 ± 168,5	12841 ± 96,1	12737 ± 408,3
<i>Заменимые аминокислоты</i>						
Аспарагиновая	2910 ± 172,2	2123 ± 141,1	3064 ± 146,3	2667 ± 141,6	2434 ± 153,0	2489 ± 139,8
Глютаминовая	3738 ± 218,7	3768 ± 223,1	4404 ± 221,9	4542 ± 276,9	4492 ± 263,9	4274 ± 228,5
Серин	810 ± 47,0	858 ± 52,6	893 ± 48,3	874 ± 48,6	1112 ± 61,0	1139 ± 72,1
Глицин	1027 ± 57,0	929 ± 60,1	1019 ± 52,1	1255 ± 66,1	1553 ± 91,9	968 ± 51,8
Аланин	1606 ± 98,3	1715 ± 98,6	1454 ± 90,6	1074 ± 65,5	1535 ± 93,6	1545 ± 83,3
Пролин	880 ± 54,7	851 ± 55,1	878 ± 49,1	1347 ± 73,3	1164 ± 59,0	860 ± 48,0
Цистеин	382 ± 21,8	354 ± 2,8	325 ± 9,6	334 ± 18,7	281 ± 19,2	270 ± 15,6
Тирозин	792 ± 43,7	959 ± 51,9	950 ± 48,1	717 ± 37,6	740 ± 41,2	1131 ± 51,0
Оксипролин	32 ± 0,9	31 ± 0,2	31 ± 0,3	33 ± 0,3	33 ± 0,5	31 ± 0,6
Сумма заменимых аминокислот	12177***л ± 136,1	11588***л ± 314,2	13018 ± 112,1	12843 ± 503,8	13344 ± 185,2	12707*л ± 81,9
Итого (всего)	23570*** ± 207,0	23214*** ± 584,5	26551 ± 286,3	26150 ± 361,7	26185 ± 209,9	25444* ± 394,6

П р и м е ч а н и я: *** – $P \leq 0,001$, ** – $P \leq 0,01$, * – $P \leq 0,05$ в сравнении с БЧП; ***л – $P \leq 0,001$, **л – $P \leq 0,01$, *л – $P \leq 0,05$ в сравнении с Л; ***й – $P \leq 0,001$, **й – $P \leq 0,01$, *й – $P \leq 0,05$ в сравнении с Й; ***бб – $P \leq 0,001$, **бб – $P \leq 0,01$ в сравнении с БКБ; ***бм – $P \leq 0,001$, *бм – $P \leq 0,05$ в сравнении с БМ; ***л – $P \leq 0,001$, **л – $P \leq 0,01$ в сравнении с Д.

Общее содержание аминокислот в исследованных образцах свинины находилось в пределах от 23214 мг/100 г у белорусской мясной до 26551 мг/100 г у белорусской черно-пестрой породы. Содержание аминокислот в образцах мяса молодняка белорусской крупной белой и белорусской мясной пород было ниже на 12,6 и 14,4 % соответственно ($P \leq 0,001$), в образцах породы дюрок на 4,4 % ($P \leq 0,05$). Общее содержание аминокислот в мясе молодняка пород йоркшир и ландрас приближалось к показателю белорусской черной пестрой породы.

Незаменимые аминокислоты не синтезируются в организме и обязательно должны поступать с пищей. Содержание незаменимых аминокислот в мясе молодняка белорусской черно-пестрой породы также было наивысшим (13533 мг/100 г). Мясо молодняка белорусской мясной и белорусской крупной белой пород уступало по этому показателю на 16,4 и 18,8 % соответственно ($P \leq 0,001$). Достоверных различий с породами зарубежной селекции по количеству незаменимых аминокислот не было обнаружено.

Треонин, триптофан и лейцин усиливают иммунную защиту, предотвращая развитие иммунодефицита.

По содержанию треонина значимое преимущество имеет мясо молодняка белорусской черно-пестрой породы и ландрас. В сравнительном аспекте с белорусской черно-пестрой породой и ландрас мясо молодняка породы дюрок содержит меньше треонина на 19,4 % ($P \leq 0,05$) и 14,2 %, белорусской мясной на 26,8 % ($P \leq 0,01$) и 21,3 % ($P \leq 0,05$), йоркшир на 48,4 % ($P \leq 0,001$) и 41,9 % ($P \leq 0,01$), белорусской крупной белой на 81,9 % и 74,0 % ($P \leq 0,001$) соответственно.

Самое высокое содержание триптофана отмечено в мясе молодняка породы йоркшир (316 мг/100 г), что достоверно выше показателей белорусской черно-пестрой породы на 18,4 % ($P \leq 0,05$), белорусской крупной белой на 19,2 % ($P \leq 0,05$) и дюрок на 36,8 % ($P \leq 0,01$). Мясо пород ландрас и белорусской мясной также имеет достаточно высокое содержание триптофана (290 и 279 мг/100 г соответственно).

Из табл. 1 видно, что животные породы йоркшир значительно лимитированы по лейцину и достоверно уступают остальным породам: белорусской крупной белой на 32,9 % ($P \leq 0,01$), белорусской мясной, ландрас, дюрок и белорусской черно-пестрой породам на 65,3, 70,3, 74,7 и 85,2 % соответственно ($P \leq 0,001$). Самое высокое содержание лейцина отмечено у белорусской черно-пестрой породы (2374 мг/100 г).

Лизин, изолейцин, метионин, валин и фенилаланин стимулируют физическое развитие, накопление мышечной массы, усиливают неспецифическую устойчивость организма к действию неблагоприятных факторов [3].

Содержание лизина в мышечной ткани всех пород кроме белорусской крупной белой находится приблизительно на одном уровне (2216–2431 мг/100г). Концентрация лизина у белорусской мясной породы выше на 28,4 % ($P \leq 0,05$), белорусской черно-пестрой на 34,3 % ($P \leq 0,01$), йоркшир на 39,3 % ($P \leq 0,01$), ландрас на 39,5 % ($P \leq 0,001$), дюрок на 40,8 % ($P \leq 0,01$), чем у белорусской крупной белой породы.

Наивысшим содержанием изолейцина отличалось мясо пород йоркшир и белорусской крупной белой (2053 и 1963 мг/100 г соответственно), что выше показателя остальных пород на 42,1–72,5 % ($P \leq 0,01$; $P \leq 0,001$).

Метионин является важной серосодержащей аминокислотой. В мышечной ткани молодняка породы ландрас выявлен достоверный дефицит данной аминокислоты (414 мг/100 г), а йоркшир имеет самое высокое ее содержание (834 мг/100 г), что на 101,4 % выше ландраса ($P \leq 0,001$). Все остальные породы находятся примерно на одном уровне, уступая йоркширу от 44,0 до 61,6 % ($P \leq 0,001$).

Валин является одним из главных компонентов в росте и синтезе тканей тела. Самое высокое его содержание установлено в образцах мяса породы йоркшир (1728 мг/100 г), что достоверно выше, чем в образцах белорусской черно-пестрой породы на 28 % ($P \leq 0,05$), белорусской крупной белой на 42,1 % ($P \leq 0,01$) и белорусской мясной на 45,7 % ($P \leq 0,001$).

Содержание фенилаланина в образцах мяса молодняка породы йоркшир оказалось достоверно выше чем у всех остальных пород. Ландрас уступает по этому показателю на 29,3 %, белорусская черно-пестрая на 39,7 %, белорусская крупная белая на 46,6 % ($P \leq 0,01$), белорусская мясная на 51,6 % и дюрок на 59,6 % ($P \leq 0,001$).

Следует отметить, что в раннем возрасте и при определенных нарушениях в состоянии здоровья незаменимыми являются также гистидин и аргинин [4].

По содержанию гистидина мясо породы йоркшир имело самый высокий показатель (960 мг/100 г), что достоверно превосходило показатели белорусской крупной белой породы на 26,8 % и дюрок на 20,9 % ($P \leq 0,05$). По остальным породам достоверных различий не наблюдалось, концентрация аминокислоты находилась в пределах 814–862 мг/100 г.

Наивысшим содержанием аргинина отличалось мясо белорусской черно-пестрой породы (1973 мг/100 г), превосходство по этому показателю над белорусской крупной белой породой составило 36,0 % ($P \leq 0,01$), ландрас 36,6 %, йоркшир 54,0 % и белорусской мясной 88,8 % ($P \leq 0,001$), с дюроком достоверных различий не наблюдалось, содержание аминокислоты составило 1797 мг/100 г.

По содержанию заменимых аминокислот преимуществом обладало мясо молодняка породы ландрас, концентрация их в котором была достоверно выше чем у дюрока на 5 % ($P \leq 0,05$), белорусской крупной белой и белорусской мясной на 9,6 и 15,2 % соответственно ($P \leq 0,001$).

Более полное представление о биологической ценности любого конкретного белка, определенной химическим методом, сводится к сопоставлению его аминокислотного состава с идеальной шкалой аминокислот – расчету так называемого аминокислотного сора по формуле

$$C = \text{Снак}_{\text{иссл}} / \text{Снак}_{\text{ст}} \times 100,$$

где $\text{Снак}_{\text{иссл}}$, $\text{Снак}_{\text{ст}}$ – содержание незаменимой аминокислоты (в мг) в 1 г исследуемого и стандартного белка соответственно.

Одновременно с определением аминокислотного сора выявляют лимитирующую для данного белка незаменимую аминокислоту, т. е. ту, для которой скор является наименьшим.

Аминокислотный скор показывает предел использования азота данного вида белка для пластических («строительных») целей. Избыток других содержащихся в белке аминокислот может употребляться в качестве источника неспецифического азота или на энергетические нужды организма. В качестве стандартного белка (эталона) использовались рекомендации экспертной комиссии ФАО/ВОЗ по оценке качества протеина для питания человека 2011 года для детей от 6 мес. до 3 лет. [5]

Из представленных в табл. 2 данных следует, что образцы мышечной ткани белорусской крупной белой породы лимитированы по треонину (аминокислотный скор 94,5 %), который критически важен на метаболическом уровне. Образцы мяса белорусской мясной и белорусской черно-пестрой пород не имеют лимитирующих аминокислот, что свидетельствует о сбалансированности и полноценности белка в них.

Т а б л и ц а 2. Аминокислотный скор незаменимых аминокислот белков мяса молодняка свиней пород белорусской селекции

Наименование аминокислоты	Эталон ФАО/ВОЗ	Содержание аминокислот, мг/г белка					
		БКБ	Скор, %	БМ	Скор, %	БЧП	Скор, %
Гистидин	20	30,8	154,0	34,2	171,0	32,0	103,9
Изолейцин	32	79,8	249,4	55,5	173,4	51,3	160,3
Лейцин	66	69,3	105,0	89,0	134,8	88,3	133,8
Лизин	57	70,2	123,2	93,1	163,3	86,2	151,2
Метионин + цистеин	27	36,8	136,3	39,2	145,2	33,5	124,1
Фенилаланин + тирозин	52	75,7	145,6	83,7	161,0	77	148,1
Треонин	31	29,3	94,5	43,4	140,0	48,7	157,1
Триптофан	8,5	10,8	127,1	11,7	137,6	9,9	116,5
Валин	43	49,5	115,1	49,8	115,8	50,2	116,7
Лимитирующая аминокислота, скор, %		Треонин, 94,5 %					

Данные о аминокислотном соре образцов пород импортной селекции представлены в табл. 3.

Белковый состав образцов мяса откормочного молодняка породы йоркшир значительно лимитирован по лейцину (аминокислотный скор 71,7 %), это аминокислота, которая наряду с изолейцином и валином необходима для роста как стимулятор синтеза белка в мышцах. Ландрас лимитирован по сумме серосодержащих аминокислот (аминокислотный скор 94,4 %), они оказывают влияние на обмен жиров и фосфолипидов в печени, метионин имеет большое значение для функции надпочечников и необходим для синтеза адреналина.

Т а б л и ц а 3. Аминокислотный скор незаменимых аминокислот белков мяса молодняка свиней пород импортной селекции

Наименование аминокислоты	Эталон ФАО/ВОЗ	Содержание аминокислот, мг/г белка					
		Й	Скор, %	Л	Скор, %	Д	Скор, %
Гистидин	20	35,3	176,5	31,4	157,0	31,5	157,5
Изолейцин	32	75,7	236,6	46,0	143,8	47,2	147,5
Лейцин	66	47,3	71,7	80,1	121,4	89	134,8
Лизин	57	88,7	155,6	88,3	154,9	96,5	169,3
Метионин + цистеин	27	43,1	159,6	25,5	94,4	31,2	115,6
Фенилаланин + тирозин	52	84,1	161,7	71,5	137,5	83,9	161,3
Треонин	31	32,5	104,8	46,0	148,4	43,6	140,6
Триптофан	8,5	11,7	137,6	10,6	124,7	9,2	108,2
Валин	43	63,7	148,1	56,1	130,5	58,0	134,9
Лимитирующая аминокислота, скор, %		Лейцин, 71,7 %		Метионин + цистеин, 94,4 %			

О качестве белка можно судить по содержанию триптофана и оксипролина. При небольшом количестве триптофана или высоком содержании оксипролина в белке биологическая ценность продукта снижается. Поэтому соотношение триптофана к оксипролину является белково-качественным показателем, который свидетельствует о содержании в мясе мышечной и соединительной тканей.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что по количеству триптофана в мясе длиннейшей мышцы спины молодняк породы йоркшир превосходил свои аналоги на 26–85 мг/100 г (табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Биологическая ценность мяса мг/100 г, М ± m

Показатель	Порода					
	БКБ	БМ	БЧП	Й	Л	Д
Триптофан	265 ± 14,9	279 ± 15,4	267 ± 13,6	316 ± 16,9	290 ± 10,2	231 ± 13,3
Оксипролин	32 ± 0,9	31 ± 0,2	31 ± 0,3	33 ± 0,3	33 ± 0,3	31 ± 0,6
Белково-качественный показатель	8,3	9	8,6	9,6	8,8	7,5

Так как существенных различий по содержанию оксипролина в мясе всех пород не было, то мясо молодняка породы йоркшир также характеризовалось самым высоким белково-качественным показателем (9,6). Наиболее низкое содержание триптофана (231,0 мг/100 г) и соответственно невысокая биологическая ценность мяса была у животных породы дюрок (7,5). Белково-качественные показатели мышечной ткани других пород находились примерно на одном уровне (8,3–9,0).

Установлено, что наивысшим содержанием треонина, лейцина и аргинина обладает мясо молодняка белорусской черно-пестрой породы и по всем остальным незаменимым аминокислотам не испытывает серьезного недостатка. По содержанию триптофана, изолейцина, метионина, валина, фенилаланина и гистидина преимущество имеют животные породы йоркшир, однако они значительно лимитированы (скор – 71,7 %) по содержанию лейцина, что свидетельствует о несбалансированности аминокислотного состава. Животные породы ландрас испытывают небольшую недостачу метионина (скор – 94,4 %), белорусская крупная белая – треонина (скор – 94,5 %). Белорусская мясная порода и дюрок имеют сбалансированный аминокислотный состав. Белково-качественный показатель установлен в пределах 7,5–9,6.

Литература

1. Подлегаева Т. В., Пресеков А. Ю. Методы исследования свойств сырья и продуктов питания. Кемерово, 2004. – 101 с.
2. Антипова Л. В., Глотова И. А., Rogov И. А. Методы исследования мяса и мясных продуктов. М., 2004. – 571 с.
3. Гордынец С. А. и др. // Здоровье и окружающая среда: сб. науч. тр. / Респ. науч.-практ. центр гигиены; гл. ред. В. П. Филонов. Минск, 2008. Вып. 12. С. 86–90.

4. Устинова А. В., Тимошенко Н. В. Продукты для детского питания на основе мясного сырья. М., 2003. – 438 с.
5. Dietary protein quality evaluation in human nutrition: Report of an FAO Expert Consultation (31 March–2 April, 2011, Auckland, New Zealand) / FAO Food and Nutrition Paper. Vol. 92. Rome, 2013. – 66 p.

M. A. PETUKHOVA

dainarorck@mail.ru

**AMINO ACID COMPOSITION AND BIOLOGICAL VALUE OF PROTEINS IN THE MEAT
OF DIFFERENT-GENOTYPE PIGS**

Summary

It was established that the meat of young of Belarusian black-motley breed has the highest content of threonine, leucine, and arginine and all other essential amino acids has no significant drawbacks. For the tryptophan, isoleucine, methionine, valine, phenylalanine and histidine content, the Yorkshire breed animals have an advantage, but they are significantly limited (SCOR – 71.7 %) for the leucine content, indicating the imbalance of amino acid composition. Landrace animals have a small amount of methionine (SCOR – 94.4 %), the Belarusian large white – threonine (SCOR – 94.5 %). Belarusian meat breed and Duroc have a balanced amino acid composition. The protein quality indicator is set in the range 7.5–9.6.

РЕФЕРАТЫ

УДК 517.937

Княжище Л. Б. Немонотонные функционалы в условиях устойчивости и стабилизации для систем нейтрального типа // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 5–11.

В сообщении представлены новые условия асимптотической устойчивости систем с запаздыванием нейтрального типа, сформулированные с использованием немонотонных (вдоль траекторий) функционалов Ляпунова. На основе этих условий указаны новые признаки оптимальной стабилизации таких систем и оценки возмущений, не разрушающих управления, стабилизирующие невозмущенную систему.

Библиогр. – 6 назв.

УДК 517.9

Мазель М. Х., Пиндрик О. И. Канонический вид дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка с комплексными коэффициентами // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 12–16.

В работе приведены к каноническому виду операторы в частных производных второго порядка с комплексными коэффициентами с двумя независимыми переменными.

Библиогр. – 7 назв.

УДК 517.9

Жук А. И., Яблонский О. Л. Оценки скорости сходимости к ассоциированным решениям дифференциальных уравнений с обобщенными коэффициентами в алгебре мнемофункций // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 17–22.

В работе изучаются многомерные дифференциальные уравнения с обобщенными коэффициентами в алгебре мнемофункций. Получены явные выражения для констант, определяющих скорость сходимости в пространстве интегрируемых функций к ассоциированным решениям рассматриваемых уравнений.

Библиогр. – 15 назв.

УДК 513.88

Евхута Н. А., Евхута О. Н., Забрёйко П. П. Свойства гладкости интегральных операторов Урысона и метод Ньютона–Канторовича // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 23–28.

В сообщении проводится анализ свойств гладкости интегрального оператора Урысона в пространствах Лебега L_p ($1 \leq p < \infty$). Такие операторы, даже порожденные сколь угодно гладкими (и аналитическими!) нелинейностями, вообще говоря, обычно не дифференцируемы ни в каком общепринятом смысле. Однако для них могут быть выписаны формальные производные, которые даже в лучших случаях являются лишь разрывными производными Гато или производными Фреше, не обладающими свойством равномерной непрерывности на ограниченных и замкнутых множествах. Однако оказывается, что для этих формальных производных справедлива классическая формула Ньютона–Лейбница. Это позволяет для уравнений с операторами Урысона не только выписать формулы метода Ньютона–Канторовича, но и применить ряд модификаций теорем о сходимости приближений Ньютона–Канторовича в условиях, когда классические теоремы о методе Ньютона–Канторовича не применимы.

Библиогр. – 5 назв.

УДК 535.373.4:661.8...552

Гуринович Л. И., Гапоненко С. В., Артемьев М. В., Прудников А. В. Фотолюминесценция полупроводниковых нанокристаллов с 1-, 2- и 3-мерным пространственным ограничением, помещённых во внешнее электрическое поле // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 29–33.

Синтезированы и экспериментально исследованы электрофотолюминесцентные свойства нанокристаллов (квантовых точек, наностержней и нанопластин) полупроводникового соединения селенида кадмия как модельного объекта. Установлено, что нанопластины обладают максимальной чувствительностью оптического поглощения и минимальной чувствительностью фотолюминесценции к внешнему электрическому

полю F из всех исследованных наноструктур. Интенсивность ФЛ изменяется по закону вида $-|F|^{1/2}$, если наночастица не имеет сферической симметрии и её размер превышает боровский радиус экситона a_B (для полупроводника ядра), или по закону вида $-|F|^2$, если наночастица имеет сферическую симметрию и её размер много меньше боровского радиуса. На основании установленных зависимостей сформулирована гипотеза об ионизационном механизме тушения ФЛ, который возникает вследствие туннелирования возбуждённых электронов (и дырок) через потенциальный барьер нанокристалл/матрица.

Исходя из анализа наблюдаемых в экспериментах закономерностей и учитывая квантовомеханические свойства полупроводниковых наночастиц, сделан обобщающий вывод о том, что полупроводниковые наностержни и нанопластины не являются одной из разновидностей квантовых точек, а представляют собой самостоятельный класс полупроводниковых квантоворазмерных наноструктур со своими специфическими электрооптическими свойствами.

Ил. 3. Библиогр. – 15 назв.

УДК 535.44, 539.23, 538.911

Пашкевич Г. А., Ропот П. И., Ульянова В. А., Зазерин А. И. Сенсоры ультрафиолетового излучения на основе монокристаллических наноструктур оксида цинка на подложках ниобата лития // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 34–39.

Разработана оригинальная конструкция сенсора для ультрафиолетового (УФ) излучения на основе монокристаллических наноструктур оксида цинка на подложках ниобата лития с использованием ПАВ резонатора с аподизованным штыревым преобразователем и реверсивным многополосковым ответвителем. В качестве чувствительного к УФ излучению слоя были предложены выращенные гидротермальным методом структуры на основе наностержней ZnO и ZnO:Al. Установлено, что структуры обоих типов обладают высокой селективностью в УФ области спектра. Показано, что сдвиг частоты для сенсора, модифицированного наностержнями ZnO, составляет около 140 кГц, а для сенсора, модифицированного наностержнями ZnO с легированием алюминием, – около 110 кГц при интенсивности УФ излучения 46 мВт/см². Изготовленные сенсоры УФ излучения на ПАВ продемонстрировали хорошую технологическую воспроизводимость, высокую механическую стойкость и полное восстановление частотных параметров резонатора. Рассчитана величина, характеризующая квадрат коэффициента электромеханической связи ниобата лития 128°УХ-среза, модифицированного структурой наностержней ZnO, в процессе облучения ультрафиолетовым излучением.

Ил. 4. Библиогр. – 10 назв.

УДК 532.582.7:537.63:53.04

Кашевский Б. Э., Жолудь А. М., Кашевский С. Б. Одночастичная и коллективная моды магнитной сепарации эритроцитов // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 40–46.

Предложена микрожидкостная экспериментальная модель для изучения магнитофоретической сепарации слабомагнитных микрочастиц из жидкости, обеспечивающая простые и хорошо детерминированные условия осуществления эксперимента, измерение определяющих процесс физических свойств частиц и в сильно разбавленных суспензиях регистрацию пространственно-временных характеристик их распределения, а также визуализацию процесса в суспензиях с увеличенной (до нескольких процентов) объемной концентрацией. Изучен процесс магнитной сепарации эритроцитов из разбавленной деоксигенированной цельной крови. Обнаружено явление магнитофоретической гранулярной неустойчивости типа неустойчивости Релея–Тейлора, нарушающее одночастичную моду сепарации при объемной концентрации клеток около 0,002. Увеличение концентрации сопровождается интенсификацией вихревого движения суспензии, что, однако, не оказывает в изученном диапазоне объемных концентраций до $c = 0,023$ заметного влияния на время и чистоту сепарации эритроцитов. На основе визуализации индивидуального поведения клеток сделан вывод о связи гидродинамической неустойчивости суспензии при магнитной сепарации с мезоскопическими вихревыми структурами, обусловленными пространственной дисперсией концентрации клеток. Сформулирована концепция магнито-гравитационной аналогии, позволяющая рассматривать коллективный магнитофорез как коллективную седиментацию в заданном силовом поле. Разработанный метод и полученные результаты представляют интерес для технологии микрожидкостных диагностических систем, для механики суспензий в целом.

Ил. 3. Библиогр. – 20 назв.

УДК 539.12

Овсюк Е. М. Уравнение Паули для частицы со спином 1 в сферическом пространстве Римана, точные решения // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 47–52.

Решена система нерелятивистских уравнений Паули для частицы со спином 1 в случае пространства Римана постоянной положительной кривизны. Система из трех сцепляющихся радиальных уравнений второго порядка разбивается с использованием оператора пространственного отражения на две подсистемы: из одного и двух связанных уравнений. Первое уравнение решается в гипергеометрических функциях. Вторая система приводит к двум обыкновенным дифференциальным уравнениям четвертого порядка, они решаются с применением метода факторизации; найдены спектры энергии, в явном виде построены волновые функции.

Библиогр. – 12 назв.

УДК 577.322.23

Дормешкин Д. О., Свирид А. В., Гилеп А. А., Усанов С. А. **Пептидный фаговый дисплей в скрининге пептидомиметиков тромбоксан синтазы** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 53–60.

С целью поиска ингибиторов и модуляторов активности тромбоксан синтазы проведена гетерологическая экспрессия, выделение и очистка тромбоксан синтазы человека. Рекombинантный белок получен в гомотонном состоянии и обладает функциональной активностью. С использованием фаговой библиотеки рандомизированных додекапептидов идентифицирован пептид с аминокислотной последовательностью SGVYKVLVDWQHGGF, обладающий высоким сродством к белку. Показано высокое сходство его последовательности с последовательностью пептидомиметика тромбопоэтина, что позволяет предположить роль этого гормона в регуляции активности тромбоксан синтазы.

Табл. 1. Ил. 5. Библиограф. – 23 назв.

УДК 678.643.42.5:667.6:620.18

Кошечар В. Д. **Аномалии реологического поведения смешанных водных дисперсий полимеров и минеральных порошков** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 61–67.

Установлено, что процесс сдвиговой деформации в стационарных условиях, которому были подвергнуты концентрированные смешанные дисперсии полимеров и минеральных порошков, сопровождается неоднозначной (аномальной) зависимостью между напряжением сдвига и градиентом скорости, характеризующейся наличием резкого спада напряжения сдвига, начиная с низких D_r (менее 50 с^{-1}), и затем его слабым увеличением при дальнейшем росте скорости деформации. Подобная аномалия обусловлена появлением разрыва сплошности в образуемой коагуляционной сетке по дефектам в виде крупных неоднородностей из контактирующих разнородных частиц. Наблюдаемый для данных систем ход реологических кривых объясняется тем, что деформация сдвига не распространяется от поверхности разрыва сплошности на весь объем, а локализуется исключительно вблизи границы разрыва.

Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 621.357.7

Свиридова Т. В., Логвинович А. С., Свиридов Д. В. **Электрохимическое соосаждение никеля и частиц триоксида молибдена с регулируемой редокс-активностью** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 68–71.

Показано, что редокс-активностью дисперсного триоксида молибдена можно управлять путем нанесения на поверхность его частиц диоксида кремния. Редокс-активность получаемых таким образом частиц типа «ядро–оболочка» определяет механизм их инкорпорирования в металлическую матрицу, что, в свою очередь, оказывает влияние на морфологию поверхности, а также трибологические и коррозионные свойства осаждаемых металл-матричных композитов.

Ил. 4. Библиогр. – 9 назв.

УДК 547.786.1+547.788+641.183

Буагин Н. А., Клецков А. В., Петкевич С. К., Зеленковский В. М., Поткин В. И. **Синтез и каталитическая активность новых комплексов палладия(II) с замещенными изоксазолными и изотиазолными лигандами** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 72–78.

Синтезированы функционально замещенные изоксазолы и изотиазолы, содержащие азометинный, аминный, карбоксильный и сложноэфирный фрагменты. Получены комплексы палладия(II) с карбоксисодержащими производными – соответствующими 4-[(азол-3-ил)метил]аминобензойными кислотами, установлена их высокая каталитическая активность в реакции Сузуки 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой в водной и водно-спиртовой среде.

Табл. 1. Библиогр. – 14 назв.

УДК 547.495+666.3-127+615.28

Добыш В. А., Иванец А. И., Азарова Т. А., Бартсурэн Д., Тунсаг Ж., Оюунцэцэг Ж., Ганбаатар Ж., Тарасевич В. А., Агабеков В. Е. **Синтез и свойства биоактивных органоминеральных композитов для защиты керамических фильтрующих материалов** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 79–83.

Описан метод получения «гибридных» органоминеральных биоцидных структур путем взаимодействия основания полигексаметиленгуанидина с алюмофосфатами и гидрокарбонатом меди. Установлено, что продукты реакции состоят из триполифосфатов и пирофосфатов алюминия, образующих ионные связи с полигексаметиленгуанидином и ионами меди (II). Показано, что при нанесении на поверхности керамических фильтроэлементов при температуре 170 °C биоцидного композита на них закрепляется в среднем 50,0 масс. % продукта, обеспечивающего защиту фильтров от биообрастания.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 17 назв.

УДК 597:576.89(476.1)(285.2)

Бычкова Е. И. **Гельминтофауна чужеродных видов рыб семейства Gobiidae в речных экосистемах Беларуси** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 84–86.

На территории Беларуси фауна паразитических червей рыб семейства Gobiidae представлена 14 видами, среди которых 4 вида (*D. gobiorum*, *D. chromatophorum*, *P. skrjabini*, *C. aduncum*) являются новыми для Беларуси. Представители семейства Gobiidae, будучи инвазивными видами для территории Беларуси, участвуют в поддержании численности ряда видов гельминтов (*D. spathaceum*, *C. skrjabini*, *C. pileatus*, *A. lucii* и др.) широко распространенных аборигенных видов рыб. Следует отметить, что гельминтофауна рыб семейства Gobiidae на сегодняшний день остается слабо изученной на территории Беларуси.

Библиогр. – 6 назв.

УДК 577.342

Вязов Е. В., Шалыго Н. В. **Влияние спектрального состава светодиодного излучения на активность антиоксидантных ферментов и накопление защитных белков в растениях огурца (*Cucumis sativus* L.)** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 87–92.

Узкополосное излучение в красной области активирует супероксиддисмутазу (СОД) и фенольные пероксидазы (ФПО) в листьях огурца. Узкополосное излучение в синей области, напротив, ингибирует активность этих ферментов. При совместном действии красного и синего излучения негативный эффект синего света на активность СОД и ФПО частично снимается, а использование красного, синего, голубого и желтого излучения практически полностью нормализует их функционирование. Установлено, что синий и красный узкополосный свет практически в равной степени повышают содержание стрессового белка БТШ70 и понижают, в особенности излучение в синей области, уровень экспрессии антимикробного белка PR-1. Полученные результаты следует учитывать при разработке и практическом использовании светодиодных осветителей для выращивания растений.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 15 назв.

УДК 615.28:582.682:616.9-089

Фролова А. В., Косинец А. Н., Дубина И. Н., Дениженко А. Г., Морыганов А. П. **Перевязочные средства, обработанные биологически активными нанокompозитными материалами** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 93–98.

Выявлена перспективность использования отечественного сырья для разработки импортозамещающих биологически активных нанокompозитных перевязочных средств. Установлена прямая зависимость антимикробной активности средства от использованного металла для обработки материала, размера его частиц и способа нанесения, а также от химического состава и структуры материала-носителя. Доказана выраженная антимикробная активность в отношении планктонных и биопленочных форм возбудителей раневой инфекции у нетканых полотен, полученных из низкономерного короткого льняного волокна и обработанных наночастицами серебра.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. – 30 назв.

УДК 531.55.016

Храмцов П. П., Пенязьков О. Г., Васецкий В. А., Грищенко В. М., Махнач А. И., Ших И. А. **Двухступенчатая легкогазовая магнитоплазменная метательная установка для баллистических испытаний в условиях глубокого вакуума** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 99–104.

Приведены результаты экспериментального и аналитического исследования работы двухступенчатой легкогазовой магнитоплазменной метательной установки. Разработан оптический метод измерения скорости небольших тел (2–10 мм), который использовался при испытании комбинированной газоразрядной установки для ускорения микро- и макрочастиц. Экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с математической моделью двухступенчатой легкогазовой пушки в приближении постоянства ускоряющего давления за ударником.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 13 назв.

Бабосов Е. М. **Возрастающая значимость культуры в преодолении коррупции** // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 105–107.

Освещаются ценностные установки культуры применительно к их использованию в борьбе с коррупционными преступлениями. Подчеркивается, что культура своими лучшими творениями формирует у человека жизненные ориентации на ценности истины, добра, справедливости, долга и красоты. Поэтому она способна стать мощным социальным лекарством, избавляющим общество от распространения вируса коррупции. Сформулированы 4 направления антикоррупционной деятельности, базирующиеся на нормах культуры.

Библиогр. – 3 назв.

УДК 316.46:303.443.2(476)

Котляров И. В. Дихотомия «государство–гражданское общество» в историческом нарративе (социологический дискурс) // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 108–117.

Раскрываются внутренние противоречия современных концепций государства и гражданского общества, их социологический, политический и идеологический подтексты. Недостатки и неадекватность указанных дефиниций рассматриваются с учетом выявления путей повышения их социальной значимости, а также переосмысления теоретического наследия и взглядов исследователей политической социологии на государство и гражданское общество. Обосновывается необходимость изменения смыслового содержания, ракурса зрения и критериев, используемых для анализа государства и гражданского общества в современных условиях.

Библиогр. – 23 назв.

УДК 637.5.04/07:636.4.082(476)

Петухова М. А. Аминокислотный состав и биологическая ценность белков мяса свиней различных генотипов // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 118–123.

Установлено, что наивысшим содержанием треонина, лейцина и аргинина обладает мясо молодняка белорусской черно-пестрой породы и по всем остальным незаменимым аминокислотам не испытывает серьезного недостатка. По содержанию триптофана, изолейцина, метионина, валина, фенилаланина и гистидина преимущество имеют животные породы йоркшир, однако они значительно лимитированы (скор – 71,7 %) по содержанию лейцина, что свидетельствует о несбалансированности аминокислотного состава. Животные породы ландрас испытывают небольшую недостачу метионина (скор – 94,4 %), белорусская крупная белая – треонина (скор – 94,5 %). Белорусская мясная порода и дюрок имеют сбалансированный аминокислотный состав. Белково-качественный показатель установлен в пределах 7,5–9,6.

Табл. 4. Библиогр. – 5 назв.