

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

МИНСК. БЕЛОРУССКАЯ НАУКА. 2021. ТОМ 65. № 6

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

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

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

Главный редактор

Владимир Григорьевич Гусаков

Председатель Президиума Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

Редакционная коллегия

А. В. Кильчевский

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

Т. П. Петрович

(ведущий редактор журнала)

С. В. Абламейко – Белорусский государственный университет, Республика Беларусь

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

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

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

А. Я. Григорьев – Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии
наук Беларуси, Республика Беларусь

С. В. Губкин – Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

А. Е. Дайнеко – Белорусский национальный технический университет, Республика Беларусь

Н. Желев – Абертейский университет, Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии

В. Г. Залесский – Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

А. И. Иванец – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

Н. С. Казак – Научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
Республика Беларусь

Н. Н. Казанский – Институт лингвистических исследований Российской академии наук, Российская Федерация

С. П. Карпов – Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Российская Федерация

С. Я. Килин – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

(заместитель главного редактора)

А. А. Коваленя – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

В. И. Корзюк – Белорусский государственный университет, Республика Беларусь

В. В. Лапа – Институт почвоведения и агрохимии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

М. Ларссон – Университетский научный центр Алба Нова Стокгольмского университета, Королевство Швеция

- А. П. Ласковнев** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. Ф. Логинов – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Г. Маркрам – Институт мозга, Центр неврологии и технологии Швейцарского федерального института технологий, Швейцария
А. А. Махнач – Институт геологии, Республика Беларусь
А. Г. Наумовец – Институт физики Национальной академии наук Украины, Украина
В. А. Орлович – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. Н. Пармон – Российская академия наук, Российская Федерация
О. Г. Пенязьков – Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
И. Д. Рашаль – Институт биологии Латвийского университета, Латвийская Республика
Б. А. Ривжа – Латвийская академия сельскохозяйственных и лесных наук, Латвийская Республика
В. А. Садовничий – Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Российская Федерация
А. М. Сергеев – Российская академия наук, Российская Федерация
Н. С. Сердюченко – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. И. Торчик – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
А. В. Тузиков – Объединенный институт проблем информатики Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Тьяу Ван Минь – Вьетнамская академия наук и технологий, Социалистическая Республика Вьетнам
С. А. Усанов – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Ю. С. Харин – Научно-исследовательский институт прикладных проблем математики и информатики, Республика Беларусь
Л. В. Хотылева – Институт генетики и цитологии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
А. Цайлингер – Австрийская академия наук, Австрийская Республика
С. А. Чижик – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
(*заместитель главного редактора*)
И. П. Шейко – Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по животноводству, Республика Беларусь
В. И. Янчевский – Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

Адрес редакции:

*ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, Минск, Республика Беларусь.
Тел.: +375 17 272-19-19; e-mail: doklady_nanb@mail.ru
doklady.belnauka.by*

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2021. Т. 65. № 6

Выходит на русском, белорусском и английском языках

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

Сдано в набор 06.12.2021. Выпуск в свет 27.12.2021. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 140 экз. Заказ 287.

Цена: индивидуальная подписка – 12,51 руб.; ведомственная подписка – 29,60 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.

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука».
Доклады НАН Беларуси, 2021

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

MINSK. BELARUSKAYA NAVUKA. 2021. Vol. 65. No. 6

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

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

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

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

Vladimir G. Gusakov

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

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

Alexander V. Kilchevsky

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

Tatiana P. Petrovich

(*Lead editor*)

Sergey V. Ablameyko – Belarusian State University, Republic of Belarus

Chau Van Minh – Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Sergey A. Chizhik – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

(*Associate Editor-in-Chief*)

Alexey Ye. Dayneko – Belarusian National Technical University, Republic of Belarus

Sergey V. Gaponenko – Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, Republic of Belarus

Andrey Ya. Grigoriev – Institute of Mechanics of Metal-Polymeric Systems named after V. A. Bely of the National
Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Sergey V. Gubkin – Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Andrei I. Ivanets – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Sergey P. Karpov – Lomonosov Moscow State University, Russian Federation

Nikolay S. Kazak – State Research and Production Association “Optics, Optoelectronics and Laser Technics”,
Republic of Belarus

Nikolay N. Kazansky – Institute for Linguistic Studies of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation

Yuri S. Kharin – Research Institute of Applied Problems of Mathematics and Informatics, Republic of Belarus

Lyubov V. Khotylova – Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus,
Republic of Belarus

Sergey Ya. Kilin – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

(*Associate Editor-in-Chief*)

Viktor I. Korzuyk – Belarusian State University, Republic of Belarus

Alexander A. Kovalenya – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Vitaly V. Lapa – Institute for Soil Science and Agrochemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Mats Larsson – Alba Nova University Center of the University of Stockholm, Sweden
Alexander P. Laskovnev – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Vladimir F. Loginov – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Anatoly A. Makhnach – Institute of Geology, Republic of Belarus
Henry Markram – Brain Institute, Center for Neurology and Technology of the Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland
Anton G. Naumovets – Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine
Valentin A. Orlovich – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Valentin N. Parmon – Russian Academy of Sciences, Russian Federation
Oleg G. Penyazkov – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Isaak D. Rashal – Institute of Biology of the University of Latvia, Latvia
Baiba A. Rivza – Latvian Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Latvia
Viktor A. Sadovnichiy – Lomonosov Moscow State University, Russian Federation
Nikolay S. Serdyuchenko – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Alexander M. Sergeev – Russian Academy of Sciences, Russian Federation
Ivan P. Sheyko – Scientific and Practical Center for Animal Breeding, Republic of Belarus
Vladimir I. Torchik – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Alexander V. Tuzikov – United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Sergey A. Usanov – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Petr A. Vityaz – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Igor D. Volotovskiy – Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Vitali G. Zaleski – Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Anton Zeilinger – Austrian Academy of Sciences, Austria
Nikolas Zhelev – Abertay University, United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland

Address of the Editorial Office:

1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.

Phone: +375 17 272-19-19; e-mail: doklady_nanb@mail.ru

doklady.belnauka.by

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS. 2021. Vol. 65. No. 6

Printed in Russian, Belarusian and English languages

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

Sent for press 06.12.2021. Output 27.12.2021. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
Digital press. Printed sheets 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 140 copies. Order 287.
Price: individual subscription – 12,51 BYN, departmental subscription – 29,60 BYN.

Publisher and printing execution:

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

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka".
Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

- Коледа Д. В.** О плотностях распределения алгебраических точек при различных высотных функциях..... 647
Харин Ю. С. Нейросетевые модели биномиальных временных рядов в задачах анализа данных..... 654

ФИЗИКА

- Максименко С. А., Мафуччи А., Портной М. Е., Сарока В. А., Слепян Г. Я.** Детектор среднего и дальнего ИК излучения на основе плоских массивов графеновых нанолент..... 661
Ивашкевич А. В., Овсюк Е. М., Кисель В. В., Редьков В. М. Безмассовое поле со спином 3/2: сферические решения и устранение калибровочных степеней свободы (на англ. яз.)..... 668

ХИМИЯ

- Андрианов А. М., Юшкевич А. М., Босько И. П., Карпенко А. Д., Корноушенко Ю. В., Фурс К. В., Тузиков А. В.** Клик-химия и методы молекулярного моделирования в компьютерном дизайне и идентификации потенциальных ингибиторов ВИЧ-1 680
Солдатов В. С., Безъязычная Т. В., Косандрович Е. Г. Визуализация гидратации ионов магния и рубидия в сульфокатионите с помощью квантово-химического расчета 692
Пашковский Ф. С., Корнеев Д. И., Лахвич Ф. А. Трансформации формильных предшественников 3,7-интерфениленовых 11-дезоксипростаноидов в кислой среде 702

БИОЛОГИЯ

- Келько А. Ф., Слесаренко М. О., Караневский Р. И., Торчик В. И.** Влияние химических мутагенов на всхожесть семян, рост и проявление декоративных признаков в семенном потомстве у представителей рода *Pinus L.* 708

МЕДИЦИНА

- Чуешова Н. В., Чешик И. А., Надыров Э. А., Николаев В. И., Кириленко С. И., Рожин В. В., Кондрачук А. Н., Сердюченко Н. С.** Анализ клеточного состава нативной трансплантационной аутосмеси, используемой для пластики дефектов костной ткани..... 715

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

- Какарека С. В., Кокос Ю. Г., Кудревич М. А.** Тренды содержания закисляющих и эвтрофирующих соединений в атмосферных осадках на урбанизированной территории 724
Лысенко С. А., Логинов В. Ф. Оценки влияния эмиссии антропогенных аэрозолей на скорость летнего потепления на территории Европы..... 734

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Чижик С. А., Волчек О. М., Прушак В. Я.** Моделирование радиальных колебаний подпружиненного вала вальц-пресса (на англ. яз.) 742
Войтик О. Л., Делендик К. И., Коляго Н. В. Процессы газоразделения в диффузионном модуле на основе мембранных элементов из анодного оксида алюминия..... 749
Байков В. И., Ковалевская А. А., Чорный А. Д. Увлечение неньютоновской жидкости наклонной поверхностью при пристенном эффекте скольжения 755
Фещенко А. А., Хорошко В. В. Поверхностно-барьерные структуры на основе твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_3\text{S}_8)_{1-x}$ 764

CONTENTS*MATHEMATICS*

- Koleda D. V.** On distribution densities of algebraic points under different height functions 647
Kharin Yu. S. Neural network-based models of binomial time series in data analysis problems..... 654

PHYSICS

- Maksimenko S. A., Maffucci A., Portnoi M. E., Saroka V. A., Slepyan G. Y.** Middle- and far-infrared detector based on the plane collection of graphene strips 661
Ivashkevich A. V., Ovsyuk E. M., Kisel V. V., Red'kov V. M. Massless spin 3/2 field, spherical solutions, eliminating of the gauge degrees of freedom 668

CHEMISTRY

- Andrianov A. M., Yushkevich A. M., Bosko I. P., Karpenko A. D., Kornoushenko Yu. V., Furs K. V., Tuzikov A. V.** Click chemistry and molecular modeling methods in computer-aided design and identification of potential HIV-1 inhibitors 680
Soldatov V. S., Bezyazychnaya T. V., Kosandrovich E. G. Visualization of magnesium and rubidium ion hydration in sulfocationite using quantum chemical calculation..... 692
Pashkovsky F. S., Korneev D. I., Lakhvich F. A. Transformations of 3,7-interphenylene 11-deoxyprostanoid formyl precursors in the acidic medium 702

BIOLOGY

- Kelko H. F., Slesarenka M. A., Karaneuski R. I., Torchyk U. I.** Influence of the chemical mutagens on the seed germination, the growth and manifestation of decorative characteristics in the seed offspring of the representatives of the genus *Pinus* L. 708

MEDICINE

- Chueshova N. V., Cheshik I. A., Nadyrov E. A., Nikolaev V. I., Kirilenko S. I., Rozhin V. V., Kondrachuk A. N., Serdyuchenko N. S.** Analysis of the cellular composition of the native auto-transplantation mixture used for plastics of bone tissue defects..... 715

EARTH SCIENCES

- Kakareka S. V., Kokosh Yu. G., Kudrevich M. A.** Trends in the content of acidifying and eutrophying compounds in atmospheric precipitation in an urbanized area..... 724
Lysenko S. A., Loginov V. F. Estimation of the anthropogenic aerosol emission effect on the rate of summer warming in Europe..... 734

TECHNICAL SCIENCES

- Chizhik S. A., Volchek O. M., Prushak V. Y.** Simulation of radial oscillations of a spring-loaded roll in a roll compactor 742
Voitik O. L., Delendik K. I., Kolyago N. V. Gas separation processes in a diffusion module based on anodic aluminum oxide membrane elements 749
Baikov V. I., Kovalevskaya A. A., Chorny A. D. Withdrawing a non-Newtonian fluid by a moving inclined plate with account for the near-wall slip effect..... 755
Feshchanka A. A., Khoroshko V. V. Surface-barrier structures based on solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ 764

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

МАТЕМАТИКА

MATHEMATICS

УДК 511.35, 511.48, 511.75, 519.218.5
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-647-653>

Поступило в редакцию 12.08.2021
Received 12.08.2021

Д. В. Коледа

Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

О ПЛОТНОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ ТОЧЕК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВЫСОТНЫХ ФУНКЦИЯХ

(Представлено академиком Н. А. Изобовым)

Аннотация. Рассматривается пространственное распределение точек с алгебраическими сопряженными координатами фиксированной степени, построенное с помощью высотной функции. Получена универсальная оценка сверху и снизу для плотности распределения таких точек при произвольной высотной функции. Показано, как по заданной совместной плотности распределения коэффициентов случайного многочлена степени n построить такую высотную функцию \mathcal{H} , что многочлены q степени n , равномерно выбираемые с условием $\mathcal{H}[q] \leq 1$, имели бы такое же распределение корней, как у исходного случайного многочлена.

Ключевые слова: алгебраические числа, алгебраические точки, распределение алгебраических чисел, n -точечная корреляционная функция, диофантовы приближения

Для цитирования. Коледа, Д. В. О плотностях распределения алгебраических точек при различных высотных функциях / Д. В. Коледа // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 647–653. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-647-653>

Denis V. Koleda

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

ON DISTRIBUTION DENSITIES OF ALGEBRAIC POINTS UNDER DIFFERENT HEIGHT FUNCTIONS

(Communicated by Academician Nikolay A. Izobov)

Abstract. In the article we consider the spatial distribution of points, whose coordinates are conjugate algebraic numbers of fixed degree. The distribution is introduced using a height function. We have obtained universal upper and lower bounds of the distribution density of such points using an arbitrary height function. We have shown how from a given joint density function of coefficients of a random polynomial of degree n , one can construct such a height function \mathcal{H} that the polynomials q of degree n uniformly chosen under $\mathcal{H}[q] \leq 1$ have the same distribution of zeros as the former random polynomial.

Keywords: algebraic numbers, algebraic points, distribution of algebraic numbers, n -point correlation function, Diophantine approximation

For citation. Koleda D. V. On distribution densities of algebraic points under different height functions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 647–653 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-647-653>

Введение. Сообщение посвящено совместному распределению алгебраических точек – точек, координаты которых суть сопряженные алгебраические числа.

Ранее было показано [1; 2], что распределение таких точек можно описать в терминах плотности распределения, и выражение этой плотности совпадает с корреляционной функцией корней некоторого случайного многочлена. Ключевую роль в корректном построении упомянутого распределения играет понятие высотной функции – такой функции \mathcal{H} коэффициентов многочлена, что количество целочисленных многочленов q фиксированной степени, удовлетворяющих условию $\mathcal{H}[q] \leq X$, конечно для любого вещественного X . Высота алгебраической точки опре-

делается как значение высотной функции на векторе коэффициентов минимального многочлена координат этой точки.

Среди наиболее употребительных высотных функций – обычная высота (максимум модулей коэффициентов многочлена) и мера Малера. Например, в [3–5], посвященных асимптотике общего количества многочленов и алгебраических чисел фиксированной степени и ограниченной высоты, в качестве высотной функции выступает мера Малера и родственная ей высота Вейля, а в [6; 7], где подсчитываются алгебраические точки вблизи гладких кривых и поверхностей, используется обычная высота.

Плотность распределения алгебраических точек существенно зависит от используемой высотной функции. Поэтому возникает вопрос о том, как соотносятся между собой результаты подсчета алгебраических точек при разных высотных функциях.

Покажем, что при любых высотных функциях для плотностей распределения алгебраических точек выполняются универсальные верхние и нижние оценки. Кроме того, по заданной совместной плотности распределения коэффициентов случайного многочлена мы построим высоту, относительно которой вещественные многочлены будут иметь такое же распределение корней, как и у данного случайного многочлена.

Основные понятия и соглашения. Далее степень n алгебраических чисел и точек произвольна, но фиксирована. Также зафиксированы целые неотрицательные k, l , такие что $1 \leq k + 2l \leq n$. Асимптотические соотношения и пределы рассматриваются при $Q \rightarrow +\infty$. Комплексная плоскость \mathbb{C} отождествляется с евклидовой плоскостью \mathbb{R}^2 , в частности, пространство $\mathbb{R}^k \times \mathbb{C}^l$ мы будем отождествлять с \mathbb{R}^{k+2l} .

Формальная переменная X многочленов обозначена символом X . Например, запись $(X - z_1)(t_2 X^2 + t_1 X + t_0)$ обозначает сам многочлен, т. е. элемент кольца $\mathbb{R}[X]$, а $(x - z_1)(t_2 x^2 + t_1 x + t_0)$ – значение этого многочлена в некоторой точке x .

В сообщении под *высотой* многочлена $q(X) = \sum_{j=0}^n a_j X^j$ мы понимаем непрерывную функцию $\mathcal{H}: \mathbb{R}^{n+1} \rightarrow [0, +\infty)$, удовлетворяющую двум условиям: (а) $\mathcal{H}[q] = 0$ тогда и только тогда, когда q есть тождественный нуль; (б) $\mathcal{H}[\omega q] = |\omega| \mathcal{H}[q]$ для всех вещественных ω . Саму функцию \mathcal{H} , как функцию коэффициентов многочлена, мы будем называть *высотной функцией*. Для заданной высоты \mathcal{H} определим $(n + 1)$ -мерный «единичный шар» $\mathbb{B}_{\mathcal{H}}$ как

$$\mathbb{B}_{\mathcal{H}} := \left\{ (a_0, \dots, a_n) \in \mathbb{R}^{n+1} : \mathcal{H} \left[\sum_{j=0}^n a_j X^j \right] \leq 1 \right\}.$$

Частным случаем высотной функции является *мера Малера*, которая для многочлена $q(X) = a_n X^n + \dots + a_1 X + a_0 = a_n (X - z_1) \dots (X - z_n)$ определяется как

$$M[q] := |a_n| \prod_{j=1}^n \max \{1, |z_j|\}.$$

Под *минимальным многочленом* алгебраического числа $\alpha \in \mathbb{C}$ будем понимать ненулевой целочисленный многочлен q_{α} наименьшей степени со взаимно простыми коэффициентами и положительным старшим коэффициентом, такой что $q_{\alpha}(\alpha) = 0$.

Алгебраической (k, l) -точкой будем называть упорядоченный набор из $(k + l)$ чисел

$$\mathbf{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_k, \beta_1, \dots, \beta_l) \in \mathbb{R}^k \times \mathbb{C}_+^l,$$

такой что его вещественные координаты $\alpha_1, \dots, \alpha_k$ и комплексные координаты β_1, \dots, β_l суть различные сопряженные (по Галуа) алгебраические числа, т. е. числа α_i и β_j имеют общий минимальный многочлен q_{α} . *Степень* и *высоту* алгебраической точки определим как степень и высоту минимального многочлена координат точки $\deg(\mathbf{\alpha}) := \deg(q_{\alpha})$, $\mathcal{H}[\mathbf{\alpha}] := \mathcal{H}[q_{\alpha}]$.

Обозначим через $\mathbb{A}_n(k, l)$ множество всех алгебраических (k, l) -точек степени n (над \mathbb{Q}). Для $Q \geq 1$ и множества $S \subseteq \mathbb{R}^k \times \mathbb{C}_+^l$ определим считающую функцию

$$\Phi_{\mathcal{H}; k, l}(Q, S) := \#\{\mathbf{\alpha} \in \mathbb{A}_n(k, l) \cap S : \mathcal{H}[\mathbf{\alpha}] \leq Q\}.$$

В [1] и [2] показано, что для любой фиксированной области $B \subseteq \mathbb{R}^k \times \mathbb{C}^l$, граница которой имеет лебегову меру нуль, верна асимптотика

$$\frac{\Phi_{\mathcal{H};k,l}(Q, B)}{Q^{n+1}} \sim \frac{\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})}{2\zeta(n+1)} \int_B \rho_{\mathcal{H};k,l}(\mathbf{x}, \mathbf{z}) d\mathbf{x}d\mathbf{z}, \quad Q \rightarrow \infty, \quad (1)$$

где $\rho_{\mathcal{H};k,l} : \mathbb{R}^k \times \mathbb{C}^l \rightarrow \mathbb{R}$ – непрерывная неотрицательная функция (явное выражение см. в [2]); $d\mathbf{x}d\mathbf{z}$ – элемент объема в $\mathbb{R}^k \times \mathbb{C}^l$; $\zeta(\cdot)$ – дзета-функция Римана; $\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})$ – объем $(n+1)$ -мерного «единичного шара».

Функции $\rho_{\mathcal{H};k,l}$ по своему происхождению являются смешанными (k, l) -корреляционными функциями нулей вещественного случайного многочлена, вектор коэффициентов которого равномерно распределен в «единичном шаре» $\mathbb{B}_{\mathcal{H}}$. При фиксированной степени n функции $\rho_{\mathcal{H};k,l}$ сводятся к одной функции $\rho_{\mathcal{H};k+2l}$ (формула (3) ниже). Строгое определение корреляционных функций можно найти в [8, раздел 1.3; 1, раздел 4].

Двухсторонние оценки корреляционных функций. Здесь мы докажем первую основную теорему сообщения. А именно, мы покажем, что при любой высотной функции соответствующая плотность распределения алгебраических точек может быть оценена сверху и снизу (с точностью до постоянных множителей) одной и той же функцией.

Из определения высотной функции несложно вывести, что всякая высота \mathcal{H} сравнима с мерой Малера M , т. е. существуют положительные постоянные α и β (зависящие только от n и самой функции \mathcal{H}), такие что для любого многочлена q степени n выполняется

$$\alpha M[q] \leq \mathcal{H}[q] \leq \beta M[q]. \quad (2)$$

Т е о р е м а 1. Пусть \mathcal{H} – произвольная высотная функция. Тогда для всех $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_m)$ верно неравенство

$$\frac{1}{\beta^{n+1}} \frac{\text{Vol}(\mathbb{B}_M)}{\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})} \rho_{M;m}(\mathbf{z}) \leq \rho_{\mathcal{H};m}(\mathbf{z}) \leq \frac{1}{\alpha^{n+1}} \frac{\text{Vol}(\mathbb{B}_M)}{\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})} \rho_{M;m}(\mathbf{z}),$$

где M обозначает меру Малера, а положительные постоянные α и β те же, что и в (2).

Д о к а з а т е л ь с т в о. Из (2) сразу получаем неравенство

$$\mathbf{1}\{\beta M[q] \leq 1\} \leq \mathbf{1}\{\mathcal{H}[q] \leq 1\} \leq \mathbf{1}\{\alpha M[q] \leq 1\},$$

верное на произвольном множестве многочленов q . Подставив это неравенство в (4) (см. лемму 1 ниже) и преобразовав интегралы, получаем теорему 1.

Л е м м а 1. Пусть коэффициенты ξ_j случайного вещественного многочлена $\sum_{j=0}^n \xi_j X^j$ распределены с совместной плотностью $f \left\{ \sum_{j=0}^n a_j X^j \right\} = f(a_0, \dots, a_n)$. Тогда смешанные (k, l) -корреляционные функции корней этого многочлена удовлетворяют тождеству

$$\rho_{k,l}(x_1, \dots, x_k, z_1, \dots, z_l) = 2^l \rho_{k+2l}(x_1, \dots, x_k, z_1, \dots, z_l, z_1^*, \dots, z_l^*), \quad (3)$$

где $\rho_m(z_1, \dots, z_m)$ есть симметричная функция переменных $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_m)$, имеющая вид

$$\rho_m(\mathbf{z}) = \prod_{1 \leq i < j \leq m} |z_i - z_j| \times \int_{\mathbb{R}^{n-m+1}} f \left\{ \prod_{r=1}^m (X - z_r) \sum_{j=0}^{n-m} t_j X^j \right\} \prod_{r=1}^m \left| \sum_{j=0}^{n-m} t_j z_r^j \right| dt_0 \dots dt_{n-m}. \quad (4)$$

При $m = n$ (4) превращается в

$$\rho_n(\mathbf{z}) = \prod_{1 \leq i < j \leq n} |z_i - z_j| \times \int_{-\infty}^{\infty} f \left\{ t_0 \prod_{r=1}^n (X - z_r) \right\} t_0^n dt_0. \quad (5)$$

Чтобы (4) и (5) имели смысл, необходимо, чтобы множество $\{z_1, \dots, z_m\} \subset \mathbb{C}$ было симметрично относительно вещественной оси.

Лемма 1 соответствует теореме 5.1 из [1], которая была доказана для случая независимо распределенных коэффициентов, т. е. когда совместная плотность распределения коэффициентов имеет вид $f(a_0, \dots, a_n) = \prod_{j=0}^n f_j(a_j)$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. По определению [8, раздел 1.3; 1, раздел 4] смешанные корреляционные функции удовлетворяют равенству

$$\mathbb{E} \mu_{k,l} \left(\sum_{j=0}^n \xi_j X^j; B \right) = \int_B \rho_{k,l}(\mathbf{x}, \mathbf{z}) d\mathbf{x} d\mathbf{z},$$

где \mathbb{E} обозначает математическое ожидание; $B \subseteq \mathbb{R}^k \times \mathbb{C}^l$ – борелевское множество; $\mu_{k,l}(g; B)$ – количество точек в B , координаты которых суть сопряженные корни многочлена $g \in \mathbb{R}[X]$, т. е.

$$\int_{\mathbb{R}^{n+1}} \mu_{k,l} \left(\sum_{j=0}^n a_j X^j; B \right) f \left\{ \sum_{j=0}^n a_j X^j \right\} da_0 da_1 \dots da_n = \int_B \rho_{k,l}(\mathbf{x}, \mathbf{z}) d\mathbf{x} d\mathbf{z}.$$

Заменяя в интеграле в левой части переменные по лемме из [2, с. 522], получаем лемму 1.

Заметим, что приведенные в [2] выражения для функции $\rho_{\mathcal{H};k,l}$ получаются, когда вектор коэффициентов равномерно распределен в $\mathbb{B}_{\mathcal{H}}$, т. е. с совместной плотностью

$$f_{\mathcal{H}}(a_0, \dots, a_n) = \frac{1}{\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})} \mathbf{1} \left\{ \mathcal{H} \left[\sum_{j=0}^n a_j X^j \right] \leq 1 \right\}. \quad (6)$$

Выбор меры Малера M в качестве «эталона» обусловлен относительной простотой выражения для функции $\rho_{M;m}(\mathbf{z})$, что показывает следующая лемма.

Л е м м а 2. Для меры Малера M имеем

$$\rho_{M;m}(\mathbf{z}) = \frac{1}{\text{Vol}(\mathbb{B}_M)} \times \frac{\prod_{1 \leq i < j \leq m} |z_i - z_j|}{\left[\prod_{i=1}^m \max\{1, |z_i|\} \right]^{n+1}} \times \int_{\tilde{D}_r} \prod_{i=1}^m \left| \sum_{j=0}^{n-m} \tilde{t}_j z_i^j \right| d\tilde{t}_0 \dots d\tilde{t}_{n-m}, \quad (7)$$

где область интегрирования

$$\tilde{D}_r := \left\{ (\tilde{t}_0, \dots, \tilde{t}_r) \in \mathbb{R}^{r+1} : M \left[\sum_{j=0}^r \tilde{t}_j X^j \right] \leq 1 \right\}, \quad r = n - m. \quad (8)$$

В частности, при $m = n$

$$\rho_{M;n}(\mathbf{z}) = \frac{2}{(n+1)\text{Vol}(\mathbb{B}_M)} \left(\prod_{1 \leq i < j \leq n} |z_i - z_j| \right) \left(\prod_{i=1}^n \max\{1, |z_i|\} \right)^{-n-1}.$$

Замечательной особенностью формулы (7) является то, что область интегрирования (8) не зависит от переменных z_1, \dots, z_m в отличие от случая произвольной высоты \mathcal{H} . Тем самым значительно упрощается оценка асимптотики интеграла (7) при больших значениях $|z_i|$.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Если в качестве высотной функции \mathcal{H} взять меру Малера M , выражение (4) (с плотностью распределения (6) для $\mathcal{H} = M$) может быть преобразовано так, чтобы область интегрирования не зависела от z_1, \dots, z_m . Обозначив

$$\mu := M \left[\prod_{k=1}^m (X - z_k) \right] = \prod_{k=1}^m \max\{1, |z_k|\},$$

по свойствам меры Малера получаем

$$M \left[\prod_{k=1}^m (X - z_k) \sum_{j=0}^{n-m} t_j X^j \right] = \mu M \left[\sum_{j=0}^{n-m} t_j X^j \right] = M \left[\sum_{j=0}^{n-m} \mu t_j X^j \right].$$

Заменяя переменные $\tilde{t}_j := \mu t_j$, после преобразований получаем лемму 2.

Построение высоты по совместному распределению коэффициентов. Эта часть посвящена доказательству второго основного результата сообщения.

Т е о р е м а 2. *Многочлен, вектор коэффициентов которого распределен с совместной плотностью $f(a_0, \dots, a_n)$, и многочлен, вектор коэффициентов которого равномерно распределен в «единичном шаре» $\mathbb{B}_{\mathcal{H}}$, будут иметь одинаковое распределение корней, если и только если высотная функция \mathcal{H} и плотность f связаны равенством*

$$\mathcal{H}[\sigma] \text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})^{\frac{1}{n+1}} = \left[\frac{n+1}{2} \int_0^\infty [f(r\sigma) + f(-r\sigma)] r^n dr \right]^{\frac{1}{n+1}}$$

в любой точке $\sigma = (\sigma_0, \dots, \sigma_n)$ на единичной сфере S^n .

Д о к а з а т е л ь с т в о. Дальнейшее рассуждение основано на простом факте: два случайных многочлена будут иметь одинаковые распределения корней, если и только если эти многочлены дают одинаковые распределения в проективном пространстве $\mathbb{R}P^n$, состоящем из точек $[a_0 : \dots : a_n]$, где однородными координатами служат коэффициенты многочлена.

В качестве модели проективного пространства $\mathbb{R}P^n$ нам будет удобна единичная сфера S^n , у которой противоположные точки σ и $-\sigma$ отождествлены. При этом любое множество $\Omega \subset S^n$, такое что $\Omega \cap (-\Omega) = \emptyset$, можно считать множеством в $\mathbb{R}P^n$. Таким образом, вероятность того, что случайный многочлен $\sum_{j=0}^n a_j X^j$ с совместной плотностью распределения коэффициентов $f(a_0, \dots, a_n)$ будет соответствовать проективной точке $\sigma = [a_0 : \dots : a_n] \in \Omega$, равна

$$\int_{\Omega} d\sigma \int_0^\infty f(r\sigma) r^n dr + \int_{-\Omega} d\sigma \int_0^\infty f(r\sigma) r^n dr = \int_{\Omega} d\sigma \int_0^\infty [f(r\sigma) + f(-r\sigma)] r^n dr.$$

Здесь $d\sigma$ – элемент площади на единичной сфере S^n , который также можно рассматривать как элемент объема в $\mathbb{R}P^n$. Для справки заметим, что при таком определении меры на $\mathbb{R}P^n$ мы имеем

$$\int_{\mathbb{R}P^n} d\sigma = \frac{1}{2} \int_{S^n} d\sigma = \frac{\pi^{\frac{n+1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}.$$

Таким образом, плотность распределения f_{pr} в пространстве $\mathbb{R}P^n$, заданном как S^n с отождествленными противоположными точками, получается равной

$$f_{\text{pr}}(\sigma) = \int_0^\infty [f(r\sigma) + f(-r\sigma)] r^n dr. \tag{9}$$

Теперь свяжем это с высотой. Рассмотрим частный случай, когда вектор коэффициентов (a_0, \dots, a_n) равномерно распределен в «единичном шаре» $\mathbb{B}_{\mathcal{H}}$, т. е. имеет плотность распределения (6). Переходя к сферическим координатам и учитывая свойства высотной функции \mathcal{H} , получаем

$$f_{\mathcal{H}}(r\sigma) = \frac{1}{\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})} \mathbf{1}\{r\mathcal{H}[\sigma] \leq 1\} = \frac{1}{\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})} \mathbf{1}\left\{r \leq \frac{1}{\mathcal{H}[\sigma]}\right\}.$$

В итоге, в проективном пространстве $\mathbb{R}P^n$ получаем плотность

$$\begin{aligned} f_{\mathcal{H},\text{pr}}(\sigma) &= \frac{1}{\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})} \int_0^{\infty} \left[\mathbf{1}\left\{r \leq \frac{1}{\mathcal{H}[\sigma]}\right\} + \mathbf{1}\left\{r \leq \frac{1}{\mathcal{H}[-\sigma]}\right\} \right] r^n dr = \\ &= \frac{1}{(n+1)\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})} \left[\frac{1}{\mathcal{H}[\sigma]^{n+1}} + \frac{1}{\mathcal{H}[-\sigma]^{n+1}} \right] = \frac{2}{n+1} \frac{1}{\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})\mathcal{H}[\sigma]^{n+1}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Приравнявая выражения (9) и (10) и выражая высотную функцию, получаем теорему 2.

Произведение $\mathcal{H}[\sigma]\text{Vol}(\mathbb{B}_{\mathcal{H}})^{\frac{1}{n+1}}$ показывает, что высотная функция определена с точностью до постоянного ненулевого множителя. Отметим, что построенная таким образом функция \mathcal{H} будет высотой в смысле приведенного выше определения, если и только если функция (9) непрерывна и положительна во всех точках $\sigma \in S^n$.

Заключение. Для совместной плотности распределения сопряженных алгебраических чисел фиксированной степени при произвольной высотной функции получены верхняя и нижняя оценки, отличающиеся на постоянный множитель и верные во всех точках пространства. Показано, как по произвольному совместному непрерывному распределению коэффициентов построить высотную функцию, относительно которой корни многочленов были бы распределены так же, как и у исходного случайного многочлена.

Список использованных источников

1. Götze, F. Joint distribution of conjugate algebraic numbers: a random polynomial approach / F. Götze, D. Koleda, D. Zaporozhets // *Adv. Math.* – 2020. – Vol. 359. – Art. 106849. <https://doi.org/10.1016/j.aim.2019.106849>
2. Коледа, Д. В. Об алгебраических точках фиксированной степени и ограниченной высоты / Д. В. Коледа // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2021. – Т. 65, № 5. – С. 519–525. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-519-525>
3. Chern, S.-J. The distribution of values of Mahler's measure / S.-J. Chern, J. D. Vaaler // *J. Reine Angew. Math.* – 2001. – Vol. 2001, N 540. – P. 1–47. <https://doi.org/10.1515/crll.2001.084>
4. Masser, D. Counting algebraic numbers with large height. I / D. Masser, J. D. Vaaler // *Diophantine approximation.* – Vienna: Springer-Verlag Wien, 2008. – Vol. 16. – P. 237–243. https://doi.org/10.1007/978-3-211-74280-8_14
5. Grizzard, R. Slicing the stars: counting algebraic numbers, integers, and units by degree and height / R. Grizzard, J. Gunther // *Algebra and Number Theory.* – 2017. – Vol. 11, N 6. – P. 1385–1436. <https://doi.org/10.2140/ant.2017.11.1385>
6. Bernik, V. I. On the distribution of points with algebraically conjugate coordinates in a neighborhood of smooth curves / V. I. Bernik, F. Götze, A. G. Gusakova // *Зап. научн. сем. ПОМИ.* – СПб., 2016. – Т. 448. – С. 14–47.
7. Бударина, Н. В. Оценки снизу для количества векторов с алгебраическими координатами вблизи гладких поверхностей / Н. В. Бударина, Д. Диккинсон, В. И. Берник // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2020. – Т. 64, № 1. – С. 7–12. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-7-12>
8. Tao, T. Local universality of zeroes of random polynomials / T. Tao, V. Vu // *Int. Math. Res. Not.* – 2015. – Vol. 2015, N 13. – P. 5053–5139. <https://doi.org/10.1093/imrn/rnu084>

References

1. Götze F., Koleda D., Zaporozhets D. Joint distribution of conjugate algebraic numbers: a random polynomial approach. *Advances in Mathematics*, 2020, vol. 359, art. 106849. <https://doi.org/10.1016/j.aim.2019.106849>
2. Koleda D. V. On algebraic points of fixed degree and bounded height. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 5, pp. 519–525 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-519-525>
3. Chern S.-J., Vaaler J. D. The distribution of values of Mahler's measure. *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelles Journal)*, 2001, vol. 2001, no. 540, pp. 1–47. <https://doi.org/10.1515/crll.2001.084>
4. Masser D., Vaaler J. D. Counting algebraic numbers with large height. I. *Diophantine approximation.* Vienna, Springer-Verlag Wien, 2008, pp. 237–243. https://doi.org/10.1007/978-3-211-74280-8_14
5. Grizzard R., Gunther J. Slicing the stars: counting algebraic numbers, integers, and units by degree and height. *Algebra and Number Theory*, 2017, vol. 11, no. 6, pp. 1385–1436. <https://doi.org/10.2140/ant.2017.11.1385>
6. Bernik V., Götze F., Gusakova A. On the distribution of points with algebraically conjugate coordinates in a neighborhood of smooth curves. *Journal of Mathematical Sciences*, 2017, vol. 224, no. 2, pp. 176–198. <https://doi.org/10.1007/s10958-017-3404-6>

7. Budarina N. V., Dickinson D., Bernik V. I. Lower bounds for the number of vectors with algebraic coordinates near smooth surfaces. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 1, pp. 7–12 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-1-7-12>

8. Tao T., Vu V. Local universality of zeroes of random polynomials. *International Mathematics Research Notices*, 2015, vol. 2015, no. 13, pp. 5053–5139. <https://doi.org/10.1093/imrn/rnu084>

Информация об авторе

Коледа Денис Владимирович – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koledad@rambler.ru.

Information about the author

Koleda Denis V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koledad@rambler.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 519.2.681.3:004.056.5

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-654-660>

Поступило в редакцию 13.10.2021

Received 13.10.2021

Член-корреспондент Ю. С. Харин

Научно-исследовательский институт прикладных проблем математики и информатики Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь

**НЕЙРОСЕТЕВЫЕ МОДЕЛИ БИНОМИАЛЬНЫХ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ
В ЗАДАЧАХ АНАЛИЗА ДАННЫХ**

Аннотация. В данном сообщении рассматриваются задачи построения нейросетевых моделей дискретных временных рядов и использования их для компьютерного анализа данных. Представлено новое семейство нейросетевых моделей дискретных временных рядов, позволяющих аппроксимировать любой тип стохастической зависимости состояний временного ряда от его предьстории. Установлены условия эргодичности и отношение эквивалентности для этих моделей. Построены состоятельные статистические оценки параметров моделей и алгоритмы компьютерного анализа данных с использованием нейросетевых моделей: алгоритмы оценивания параметров, прогнозирования и распознавания образов.

Ключевые слова: дискретный временной ряд, цепь Маркова, нейросетевая модель, оценки параметров, анализ данных

Для цитирования. Харин, Ю. С. Нейросетевые модели биномиальных временных рядов в задачах анализа данных / Ю. С. Харин // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 654–660. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-654-660>

Corresponding Member Yuriy S. Kharin

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

**NEURAL NETWORK-BASED MODELS OF BINOMIAL TIME SERIES
IN DATA ANALYSIS PROBLEMS**

Abstract. This article is devoted to constructing neural network-based models for discrete-valued time series and their use in computer data analysis. A new family of binomial time series based on neural networks is presented, which makes it possible to approximate the arbitrary-type stochastic dependence in time series. Ergodicity conditions and an equivalence relation for these models are determined. Consistent statistical estimators for model parameters and algorithms for computer data analysis (including forecasting and pattern recognition) are developed.

Keywords: discrete-valued time series, Markov chain, neural networks-based model, estimators, data analysis

For citation. Kharin Yu. S. Neural network-based models of binomial time series in data analysis problems. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 654–660 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-654-660>

Введение. Анализ данных – это область математики и информатики, занимающаяся построением и исследованием математических методов и компьютерных алгоритмов извлечения знаний из экспериментальных (в широком смысле) данных. Это научное направление, на котором базируются информационные технологии, в последние годы интенсивно развивается в мире и за рубежом называется Data Science [1; 2]. На практике одним из важных классов данных являются временные ряды – упорядоченные по времени t последовательности наблюдений $\{x_t : t = 1, 2, \dots\}$ за некоторым явлением или процессом. Анализ временных рядов глубоко исследован для «непрерывных» данных $x_t \in R^K$. В настоящее время в связи с цифровизацией экономики и всей человеческой деятельности регистрируются дискретные временные ряды (ДВР) $x_t \in A$, где пространство наблюдений A есть некоторое дискретное множество мощности $N = |A|$. Области практического применения ДВР: защита информации ($N = 2$, двоичные временные ряды); генетика ($N = 4$, генетические символные последовательности); экономика (финансовые временные ря-

ды); персонализированная медицина (пульсометрические данные) и др. Обзор современного состояния анализа ДВР представлен в [3]. В настоящем сообщении предложено принципиально новое семейство нейросетевых моделей ДВР, установлены его свойства, разработаны алгоритмы статистического анализа (оценивания параметров, прогнозирования и распознавания образов) для таких моделей.

Семейство нейросетевых моделей ДВР. Примем обозначения: Z – множество целых чисел; штрих у матрицы – символ транспонирования; $J_m^n = (j_n, j_{n-1}, \dots, j_m)' \in A^{n-m+1}$ – вектор-столбец $n - m + 1$ элементов последовательности $\dots, j_{-1}, j_0, j_1, \dots$ ($n \geq m$).

Определим на вероятностном пространстве (Ω, F, P) ДВР $x_t \in A, t \in Z$, с конечным пространством N состояний:

$$A = \{0, 1, \dots, N - 1\}, \quad 2 \leq N < +\infty,$$

порождаемый условными биномиальными распределениями вероятностей:

$$\begin{aligned} P\{x_t = j_t \mid X_{-\infty}^{t-1} = J_{-\infty}^{t-1}\} &\equiv P\{x_t = j_t \mid X_{t-s}^{t-1} = J_{t-s}^{t-1}\} = \\ &= C_{N-1}^{j_t} p_t^{j_t} (1 - p_t)^{N-1-j_t}, \quad j_k \in A, k \in Z; \end{aligned} \tag{1}$$

$$p_t = p(J_{t-s}^{t-1}) = F_0(J_{t-s}^{t-1}), \quad t \in Z, \tag{2}$$

где $X_{t-s}^{t-1} = (x_{t-1}, \dots, x_{t-s})' \in A^s$ – вектор-столбец s -предыстории процесса к моменту времени t ; s – глубина предыстории, $1 \leq s < +\infty$; $p_t \in [0, 1]$ – параметр биномиального распределения вероятностей; $F_0(\cdot): A^s \rightarrow [0, 1]$ – некоторая неизвестная «функция обратной связи», задающая зависимость от s -предыстории. В [4] рассмотрен случай базисного представления $F_0(\cdot)$:

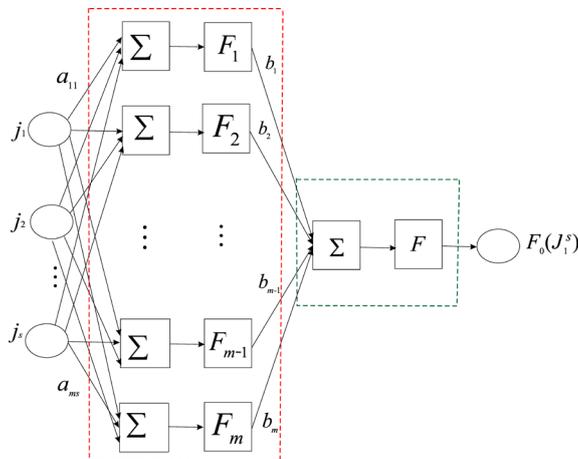
$$F_0(J_{t-s}^{t-1}) ::= F\left(\sum_{i=1}^m a_i \psi_i(J_{t-s}^{t-1})\right), \quad J_{t-s}^{t-1} \in A^s,$$

где $F(\cdot): R^1 \rightarrow [0, 1]$ – некоторая абсолютно непрерывная функция распределения; $\{\psi_i(\cdot)\}$ – заданный набор m линейно независимых на A^s базисных функций, $m \leq N^s$; $\{a_i\}$ – неизвестные параметры (коэффициенты) модели. Существенный недостаток этой модели – отсутствие рекомендаций по выбору базиса $\{\psi_i\}$.

Для преодоления указанного недостатка в данном сообщении предлагается аппроксимировать функцию $F_0(\cdot)$ в (2) с помощью двухслойной искусственной нейронной сети (ИНС):

$$F_0(J_1^s) = F\left(\sum_{i=1}^m b_i F_i\left(\sum_{k=1}^s a_{ik} j_k\right)\right), \quad J_1^s \in A^s, \tag{3}$$

где $F(\cdot), F_1(\cdot), \dots, F_m(\cdot): R^1 \rightarrow [0, 1]$ – некоторые заданные абсолютно непрерывные функции распределения; параметры модели: $2 \leq m < +\infty, B = (b_1, \dots, b_m)' \in R^m, A_i = (a_{i1}, \dots, a_{is})' \in R^s, i \in \{1, \dots, m\}, -$



Двухслойная ИНС, реализующая преобразование $F_0(\cdot)$
Two-layers neural network realizing the transformation $F_0(\cdot)$

неизвестные вектор-столбцы коэффициентов. Нелинейная зависимость (3) реализуется двухслойной ИНС (рисунок) с s входами, одним выходом, m нейронами на первом слое и одним нейроном на втором слое.

Общее число параметров нейросетевой модели ДВР (1)–(3) равно $m(s + 1)$ и линейно зависит от глубины памяти s . Заметим, что максимальное число параметров, полностью задающее любую дискретную функцию на A^s , равно N^s , поэтому

$$2 \leq m \leq m_+ = N^s / (s + 1).$$

Отметим еще, что согласно [5; 6] нейросетевая модель (3) обладает свойством универсальности: при увеличении параметра сложности m она позволяет достичь заданной точности аппроксимации любой «функции обратной связи» $F_0(J_1^s)$.

Вероятностные свойства нейросетевой модели.

Т е о р е м а 1. Если параметры нейросетевой модели (1)–(3) B, A_1, A_2, \dots, A_m не зависят от t и функция $F(z)$ не обращается в 0 или 1 при любом конечном $z \in R^1$, то ДВР x_t является эргодической цепью Маркова s -го порядка с $(s + 1)$ -мерной матрицей вероятностей одношаговых переходов $P = (p_{J_1^s, j_{s+1}})$:

$$p_{J_1^s, j_{s+1}} = C_{N-1}^{j_{s+1}} p^{j_{s+1}} (1-p)^{N-1-j_{s+1}}, \quad p = F_0(J_1^s), \quad J_1^{s+1} \in A^{s+1}.$$

Доказательство основывается на проверке обобщенного марковского свойства и критерия эргодичности цепей Маркова.

Обозначим: $\theta = (B', A_1', \dots, A_m')' \in R^{m(s+1)}$ – составной вектор-столбец параметров модели;

$$\Theta_\theta = \{ \tilde{\theta} = (\tilde{B}', \tilde{A}_1', \dots, \tilde{A}_m')' : \tilde{B} = (b_{\pi_1}, \dots, b_{\pi_m})', \tilde{A}_1 = A_{\pi_1}, \dots, \tilde{A}_m = A_{\pi_m}, \quad (4)$$

$\pi = (\pi_1, \dots, \pi_m) \in S_m$ – произвольная подстановка на $\{1, 2, \dots, m\}$.

Т е о р е м а 2. В условиях теоремы 1 нейросетевые модели (1)–(3) с любыми параметрами $\tilde{\theta} \in \Theta_\theta$ эквивалентны этой модели с параметрами θ .

Доказательство состоит в проверке условия

$$F_0(J_1^s; \tilde{\theta}) \equiv F_0(J_1^s; \theta), \quad J_1^s \in A^s.$$

Заметим, что $|\Theta_\theta| = |S_m| = m!$.

Статистическое оценивание параметров нейросетевой модели. Для оценивания параметров B, A_1, A_2, \dots, A_m по наблюдаемой реализации $X_1^T = (x_T, \dots, x_1) \in R^T$ длины T временного ряда, порожденного некоторой неизвестной нейросетевой моделью из семейства (1)–(3), применим разработанный нами ранее ФВЕ-метод (Frequencies Based Estimation) – метод, основанный на многомерных частотах [4].

Обозначим: $F^{-1}(\cdot)$ – квантильная функция для функции распределения $F(\cdot)$; $J = (j_1, \dots, j_s) \in A^s$; $\mathbf{1}(C)$ – индикаторная функция события C ; m – вектор-столбец

$$G = (g_k) = G(A_1, \dots, A_m; J) = (F_1(A_1'J), \dots, F_m(A_m'J))' \in R^m.$$

Согласно (2), (3) имеем соотношение

$$F^{-1}(p(J)) = B'G. \quad (5)$$

Используя свойство математического ожидания для биномиального распределения вероятностей (1):

$$E\{x_t \mid X_{t-s}^{t-1} = J\} = (N-1)p(J),$$

построим по наблюдаемой реализации X_1^T частотную оценку для $p(J)$:

$$\hat{p}(J) = \frac{1}{N-1} \sum_{t=s+1}^T x_t \mathbf{1}\{X_{t-s}^{t-1} = J\} / \sum_{t=s+1}^T \mathbf{1}\{X_{t-s}^{t-1} = J\}, \quad (6)$$

$$J \in J^{(T)} ::= \left\{ I \in A^s : \sum_{t=s+1}^T \mathbf{1}\{X_{t-s}^{t-1} = I\} > 0 \right\}. \quad (7)$$

Заметим, что в силу теоремы 1 при $T \rightarrow +\infty$ имеет место сходимость почти наверное ($P=1$):

$$J^{(T)} \xrightarrow{\text{п.н.}} A^s.$$

Подставляя (6), (7) в (5) вместо $p(J)$ получим систему $|J^{(T)}|$ уравнений относительно неизвестных $B, \{A_i\}$ со случайной правой частью:

$$B'G(\{A_i\}; J) = u(J), \quad J \in J^{(T)}, \quad (8)$$

где случайная величина

$$u(J) = F^{-1}(\hat{p}(J)). \quad (9)$$

Согласно FBE-методу [4] определим квадратичную функцию потерь как отклонение между левыми и правыми частями уравнений системы (8):

$$w = w(B, \{A_i\}) ::= \sum_{J \in J^{(T)}} (B'G - u(J))^2 \geq 0,$$

и построим статистические оценки $\hat{B}, \{\hat{A}_i\}$, минимизирующие эту функцию потерь:

$$w(B, \{A_i\}) \rightarrow \min_{B, \{A_i\}}. \quad (10)$$

Примем обозначения: δ_{kl} – символ Кронеккера; $O_m \in R^m$ – нулевой вектор; $f_i(z) = F'_i(z) \geq 0$; $D = (d_{kl}) = \sum_{J \in J^{(T)}} GG' \in R^{m \times m}$; $D^{-1} = (\bar{d}_{kl}) \in R^{m \times m}$ – симметричные неотрицательно определенные $(m \times m)$ -матрицы; $E = (e_k) = \sum_{J \in J^{(T)}} u(J)G(\{A_i\}; J) \in R^m$ – случайный m -вектор-столбец.

Л е м м а 1. Если определитель $|D| \neq 0$, то при фиксированных $\{A_i\}$ минимум функции потерь по B в (10) достигается в единственной точке

$$\hat{B} = (\hat{b}_i) = D^{-1}E \quad (11)$$

и равен

$$w_1(\{A_i\}) ::= w(\hat{B}, \{A_i\}) = \sum_{J \in J^{(T)}} u^2(J) - E'D^{-1}E. \quad (12)$$

Т е о р е м а 3. Если истинные значения $\{A_i^0\}$ известны и ДВР x_t , определяемый (1)–(3), эргодичен, то при увеличении длительности наблюдения $T \rightarrow +\infty$ оценка \hat{B} из леммы 1 сходится к истинному значению B^0 по вероятности:

$$\hat{B} \xrightarrow{P} B^0.$$

Для построения оценок $\{\hat{A}_i\}$ с учетом (10), (12) приходим к задаче максимизации:

$$w_2(\{A_i\}) ::= E'D^{-1}E \rightarrow \max_{\{A_i\}}. \quad (13)$$

Исследуем дифференциальные свойства этой целевой функции (13).

Л е м м а 2. В принятых обозначениях справедливы следующие соотношения ($i, k, l, q, r \in \{1, \dots, m\}, v \in \{1, \dots, s\}$):

$$\frac{\partial e_k}{\partial a_{iv}} = \delta_{ik} \sum_{J=(j_1, \dots, j_s) \in J^{(T)}} u(J) f_i(A'_i J) j_v;$$

$$\frac{\partial d_{qr}}{\partial a_{iv}} = \sum_{J \in J^{(T)}} f_i(A'_i J) (\delta_{iq} F_r(A'_r J) + \delta_{ir} F_q(A'_q J)) j_v;$$

$$\frac{\partial \bar{d}_{kl}}{\partial d_{qr}} = -\bar{d}_{kq} \bar{d}_{rl}.$$

Л е м м а 3. В принятых обозначениях частные производные первого порядка целевой функции (13) вычисляются по формулам ($i \in \{1, \dots, m\}$, $v \in \{1, \dots, s\}$):

$$\frac{\partial w_2(\{A_k\})}{\partial a_{iv}} = 2\hat{b}_i \sum_{J \in J^{(T)}} j_v f_i(A'_i J) (u(J) - \hat{B}' G(\{A_k\}; J)),$$

где \hat{B} определена формулой (11).

Лемма 3 дает явный вид всех частных производных первого порядка по элементам матриц $\{A_i\}$, поэтому для максимизации целевой функции (13) можно применить градиентный метод наискорейшего подъема ($\tau = 1, 2, \dots$):

$$\hat{A}_i^{(\tau)} = \hat{A}_i^{(\tau-1)} + \lambda V_i^{(\tau)}, \quad i = 1, \dots, m,$$

$$V_i^{(\tau)} = (v_{iv}^{(\tau)}), \quad v_{iv}^{(\tau)} = 2\hat{b}_i^{(\tau-1)} \sum_{J \in J^{(T)}} j_v f_i(\hat{A}_i^{(\tau-1)' } J) (u(J) - \hat{B}'^{(\tau-1)} G(\{\hat{A}_k^{(\tau-1)}\}; J)), \quad v = 1, \dots, s, \quad (14)$$

где $\hat{A}_i^{(\tau)} = (\hat{a}_{iv}^{(\tau)})$ – оценка вектора A_i на τ -й итерации; $\{A_i^{(0)}\}$ – задаваемые начальные значения; $\lambda > 0$ – задаваемая величина шага. Для нахождения глобального максимума в (13) целесообразно задавать случайным образом несколько начальных значений $\{A_i^{(0)}\}$.

Т е о р е м а 4. В условиях теоремы 1, если $|D| \neq 0$, то составной вектор-столбец построенных согласно (11), (14) оценок $\hat{\theta} = (\hat{B}', \hat{A}'_1, \dots, \hat{A}'_m)' \in R^{m(s+1)}$ при $T \rightarrow +\infty$ сходится по вероятности:

$$\hat{\theta} \xrightarrow{P} \theta^*,$$

где θ^* – некоторая точка из множества Θ_{0^0} , определенного формулой (4).

Эта теорема показывает, что в силу специального свойства нейросетевой модели, указанного в теореме 2, построенная оценка $\hat{\theta}$ совпадает с истинным значением $\theta^0 = (B^0, A_1^0, \dots, A_m^0)'$ с точностью до отношения эквивалентности.

Алгоритмы компьютерного анализа данных на основе нейросетевых моделей. Практическая значимость разработанных в данном сообщении семейства нейросетевых моделей и оценок их параметров состоит в том, что на основе теоретических результатов построены используемые на практике алгоритмы компьютерного анализа дискретных временных рядов: «подгонки» модели к реальным данным, прогнозирования будущих значений, распознавания образов.

1. *Алгоритм оценивания параметров.* Он определяется соотношениями (9), (11), (14) и позволяет построить адекватную нейросетевую модель вида (1)–(3) для любой наблюдаемой последовательности $x_1, \dots, x_T \in \{0, 1, \dots, N-1\}$. Вычислительная сложность алгоритма $O(\max(m^2, T))$.

2. *Алгоритм прогнозирования.* Используя оценки \hat{B} , $\{\hat{A}_i\}$ из п. 1 и теорему об оптимальном прогнозировании марковских ДВР из [7], подстановочный алгоритм оптимального прогнозирования на один шаг с минимальной вероятностью ошибки определяется явным соотношением

$$\hat{x}_{T+1} = \arg \max_{k \in A} (C_{N-1}^k \hat{p}^k (1 - \hat{p})^{N-1-k}), \quad (15)$$

где

$$\hat{p} = \hat{F}_0(X_{T-s+1}^T) = F \left(\sum_{i=1}^m \hat{b}_i F_i \left(\sum_{k=1}^s \hat{a}_{ik} x_{T-s+k} \right) \right). \quad (16)$$

Прогнозирование x_{T+2} осуществляется аналогично (15), только в (16) фрагмент $X_{T-s+1}^T = (x_T, \dots, x_{T-s+2}, x_{T-s+1})'$, заменяется на $(\hat{x}_{T+1}, x_T, \dots, x_{T-s+2})'$ и т. д.

3. Алгоритм распознавания образов (классификации). Если имеется $L \geq 2$ классов ДВР, то для каждого l -го класса ($l \in \{1, \dots, L\}$) по обучающей выборке в соответствии с п. 1 строится адекватная модель с параметрами $\{\hat{B}^{(l)}, \hat{A}_1^{(l)}, \dots, \hat{A}^{(l)}\}$. Наблюдаемая реализация ДВР x_1, \dots, x_T с минимальной вероятностью ошибки [8] относится в класс номер $l^* \in \{1, \dots, L\}$, где

$$l^* = \arg \max_{l \in \{1, \dots, L\}} \ln \left(\pi_l \prod_{t=s+1}^T C_{N-1}^{x_t} (\hat{p}_t^{(l)})^{x_t} (1 - \hat{p}_t^{(l)})^{N-1-x_t} \right),$$

$$\hat{p}_t^{(l)} = F \left(\sum_{i=1}^m \hat{b}_i^{(l)} F_i \left(\sum_{k=1}^s \hat{a}_{ik}^{(l)} x_{t-s+k} \right) \right).$$

Выводы. В сообщении получены следующие основные результаты.

1. Представлено принципиально новое семейство нейросетевых моделей дискретных временных рядов, позволяющее при увеличении параметра m аппроксимировать любой тип зависимости состояний временного ряда от его предыстории.
2. Установлены вероятностные свойства построенного семейства нейросетевых моделей, в том числе условия эргодичности временного ряда и отношение эквивалентности моделей.
3. Построены состоятельные статистические оценки параметров нейросетевой модели и установлена их состоятельность в смысле сходимости по вероятности при увеличении длины наблюдаемого временного ряда.
4. Практическая значимость результатов сообщения состоит в построении алгоритмов компьютерного анализа реальных дискретных временных рядов на практике: «подгонки» модели к реальным данным, прогнозирования будущих значений, распознавания образов.
5. Полученные результаты допускают обобщение для компьютерного анализа дискретных пространственно-временных данных.

Список используемых источников

1. Kellenher, J. D. *Data Science* / J. D. Kellenher, B. Tiernay. – N. Y., 2021. – 280 p.
2. *Statistical foundations of Data Science* / J. Fan [et al.]. – N. Y., 2021. – 729 p. <https://doi.org/10.1201/9780429096280>
3. Statistical analysis of multivariate discrete-valued time series / Yu. S. Kharin [et al.] // *Journal of Multivariate Analysis*. – 2021. – Vol. 186. – Art. 104805. – 15 p. <https://doi.org/10.1016/j.jmva.2021.104805>
4. Kharin, Yu. Robust estimation for Binomial conditionally nonlinear autoregressive time series based on multivariate conditional frequencies / Yu. Kharin, V. Voloshko // *Journal of Multivariate Analysis*. – 2021. – Vol. 185. – Art. 104777. – P. 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jmva.2021.104777>
5. Колмогоров, А. Н. О представлении непрерывных функций многих переменных суперпозицией функций одной переменной и сложения / А. Н. Колмогоров // Докл. Акад. наук СССР. – 1957. – Т. 114. – С. 953–956.
6. Cybenko, G. Approximation by superpositions of sigmoidal functions / G. Cybenko // *Mathematics of Control, Signals, and Systems*. – 1989. – Vol. 2, N 4. – P. 303–314. <https://doi.org/10.1007/bf02551274>
7. Kharin, Yu. Robustness in Statistical Forecasting / Yu. Kharin. – Heidelberg; New York; Dordrecht; London, 2013. – 356 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00840-0>
8. Kharin, Yu. Robustness in Statistical Pattern Recognition / Yu. Kharin. – Dordrecht; Boston; London, 1996. – 302 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-8630-6>

References

1. Kellenher J. D., Tiernay B. *Data Science*. New York, 2021. 280 p.
2. Fan J., Li R., Zhang C. H., Zou H. *Statistical foundations of Data Science*. New York, 2021. 729 p. <https://doi.org/10.1201/9780429096280>
3. Fokianos K., Fried R., Kharin Yu., Voloshko V. Statistical analysis of multivariate discrete-valued time series. *Journal of Multivariate Analysis*, 2021, vol. 186, art. 104805. 15 p. <https://doi.org/10.1016/j.jmva.2021.104805>
4. Kharin Yu., Voloshko V. Robust estimation for Binomial conditionally nonlinear autoregressive time series based on multivariate conditional frequencies. *Journal of Multivariate Analysis*, 2021, vol. 185, art. 104777, pp. 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jmva.2021.104777>
5. Kolmogorov A. N. On representation of continuous functions of many variables by superposition of continuous functions of one variable and addition. *Doklady Akademii Nauk SSSR = Doklady of the Academy of Sciences of SSSR*, 1957, vol. 114, pp. 953–956 (in Russian).

6. Cybenko G. Approximation by superpositions of sigmoidal functions. *Mathematics of Control, Signals, and Systems*, 1929, vol. 2, no. 4, pp. 303–314. <https://doi.org/10.1007/bf02551274>

7. Kharin Yu. *Robustness in Statistical Forecasting*. Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2013. 356 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00840-0>

8. Kharin Yu. *Robustness in Statistical Pattern Recognition*. Dordrecht, Boston, London, 1996. 302 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-8630-6>

Информация об авторе

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

Information about the author

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

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

ФИЗИКА
PHYSICS

УДК 537.86:621.373
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-661-667>

Поступило в редакцию 20.10.2021
Received 20.10.2021

С. А. Максименко¹, А. Маффуччи², М. Е. Портной³, В. А. Сороко⁴, Г. Е. Слепьян⁵

¹*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

²*Университет Кассино и Южного Лацио, Кассино, Италия*

³*Эксетерский университет, Эксетер, Великобритания*

⁴*Норвежский университет науки и технологий, Тронхейм, Норвегия*

⁵*Тель-Авивский университет, Тель-Авив, Израиль*

**ДЕТЕКТОР СРЕДНЕГО И ДАЛЬНЕГО ИК ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ПЛОСКИХ МАССИВОВ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ**

(Представлено академиком В. А. Орловичем)

Аннотация. Предложена принципиальная схема детектора электромагнитных волн среднего и дальнего ИК диапазона частот, основанная на использовании плоских массивов графеновых нанолент различной ширины и длины. Особенностью рассматриваемой схемы является использование для детектирования двух различных механизмов: возбуждение межзонных переходов, присущих графеновым лентам типа «armchair» в данной частотной области, и антенных резонансов поверхностных волн (плазмон-поляритонов). Показано, что совпадение двух резонансов, достигаемое путем соответствующего подбора геометрических параметров нанолент и настройки химического потенциала графена, позволяет существенно усилить сигнал, тем самым обеспечивая альтернативное решение проблемы низкой эффективности резонансных графеновых антенн. В работе предлагается возможный подход к проектированию и анализу таких детекторов, а также обсуждаются способы настройки обоих механизмов.

Ключевые слова: графен, ИК излучение, терагерцовый диапазон частот, плазмонный резонанс, детекторы ИК излучения

Для цитирования. Детектор среднего и дальнего ИК излучения на основе плоских массивов графеновых нанолент / С. А. Максименко [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 661–667. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-661-667>

Sergey A. Maksimenko¹, Antonio Maffucci², Misha E. Portnoi³, Vasil A. Saroka⁴, Gregory Y. Slepyan⁵

¹*Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

²*University of Cassino and Southern Lazio, Cassino, Italy*

³*University of Exeter, Exeter, United Kingdom*

⁴*Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway*

⁵*Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel*

**MIDDLE- AND FAR-INFRARED DETECTOR BASED ON THE PLANE COLLECTION
OF GRAPHENE STRIPS**

(Communicated by Academician Valentin A. Orlovich)

Abstract. A concept of a middle- and far-infrared detector has been proposed. The detector is built as a planar collection of parallel graphene strips of different length and width. The feature of the detector scheme is the concurrent utilization of two different detection mechanisms: excitation in the given frequency range of low-frequency interband transitions inherent in armchair graphene strips and antenna resonances of strongly slowed-down surface waves (plasmon polaritons). It has been shown that matching these two resonances results in the essential detector signal amplification, thus providing an alternative way how to solve the problem of the low efficiency of resonant graphene antennas. An approach is proposed to analyze the design of such detectors, as well as to discuss the ways of tuning the both mechanisms.

Keywords: graphene, infrared radiation, terahertz frequency domain, plasmon resonance, infrared detectors

For citation. Maksimenko S. A., Maffucci A., Portnoi M. E., Saroka V. A., Slepyan G. Y. Middle- and far-infrared detector based on the plane collection of graphene strips. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 661–667 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-661-667>

Введение. В настоящее время одним из базовых направлений развития электроники и электромагнетизма является активное технологическое освоение среднего и дальнего инфракрасного (терагерцового) диапазонов частот, 0,1–10 ТГц [1]. Растущий интерес к этой технологической области связан с развитием 5G-технологии беспроводной связи, спектроскопии сложных органических молекул и, соответственно, фармацевтических и биомедицинских разработок, а также неинвазивных технологий визуализации в медицине и сфере безопасности.

Сложность освоения этой области заключается в том, что терагерцовый диапазон является «пограничной» областью, где классические электронные и оптические технологии оказываются малопригодными. Классические электронные устройства демонстрируют резкое снижение производительности для частот выше 0,1 ТГц из-за ухудшения транспортных свойств. Действительно, трудно спроектировать сосредоточенные элементы, характерные размеры которых становятся сопоставимыми или даже меньше длины волны. Кроме того, полые одномодовые волноводы и резонаторы становятся нереалистичными, поскольку для них потребуется недоступная чистота поверхности, чтобы избежать потерь из-за рассеяния мод на нерегулярных поверхностях. И наоборот, классические оптические устройства выходят из строя на частотах ниже 10 ТГц из-за резкого увеличения преобразования энергии фотонов в тепловую энергию. Поэтому термин «терагерцовая щель» (THz gap) в настоящее время используется для указания на тот факт, что, по сравнению с хорошо зарекомендовавшими себя технологиями ВЧ/СВЧ диапазона (электроника) и оптикой ближнего инфракрасного диапазона, в данной области отсутствует или же недостаточно развит необходимый набор технических средств ее освоения (источники излучения, детекторы, антенны, межэлементные соединения и др.).

Сравнительно недавно альтернативный путь к освоению терагерцового диапазона был открыт впечатляющим прогрессом нанотехнологий, который привел к синтезу различных наноструктурированных материалов с необычными механическими, электронными и оптическими свойствами, несводимыми к свойствам классических объемных материалов. Одномодовые компоненты (фотонные кристаллы, линии передачи, микрорезонаторы, антенны) и сосредоточенные элементы (конденсаторы, индуктивности, резисторы, межкомпонентные соединения) были изготовлены с помощью наноразмерных элементов, используя их особые электромагнитные свойства. В частности, особый интерес для указанных целей представляют собой углеродные наноструктуры [2], такие как углеродные нанотрубки или графеновые наноленты, которые демонстрируют выдающиеся электрические, тепловые и механические свойства. Таким структурам присущи высокая подвижность носителей, независимое от частоты поглощение в среднем и дальнем ИК диапазонах, а также распространение сильно замедленных поверхностных волн (поверхностных плазмон-поляритонов), которые характеризуются сильной локализацией вблизи поверхности и умеренными потерями и резонансы которых проявляются в рассматриваемом частотном диапазоне. Многообещающей особенностью таких материалов является возможность перестройки с помощью электрического и/или магнитного смещения или химического легирования [3].

Антенные резонансы поверхностных волн и межзонные переходы в терагерцовой области. В данном сообщении мы сосредоточимся на детекторах для среднего и дальнего ИК диапазонов, основанных на использовании графеновых нанолент в качестве антенных элементов. Существует несколько механизмов использования таких элементов для детектирования падающей на них электромагнитной волны: в [4] предлагаемый детектор основан на возбуждении межзонных (оптических) переходов между несколькими слоями графена. В [5] предложен детектор на основе антенной связи с графеновым полевым транзистором. Использование туннельных резонансов – еще один способ создания таких детекторов [6].

На наш взгляд, на данный момент наиболее перспективным механизмом детектирования представляется возбуждение в графеновых слоях поверхностных плазмон-поляритонов, сильно локализованных вблизи поверхности электромагнитных мод в ИК и терагерцовом диапазонах [7]. Преимуществом использования материалов на основе графена является возможность настройки резонансных условий с помощью электрического и магнитного поля. С другой стороны, основным недостатком детекторов с возбуждением поверхностных мод является низкая эффективность связи между падающим излучением и самим детектором. Решения, предложенные до сих пор для повышения производительности (например, с точки зрения уровня сигнала), основаны на использовании многослойных структур [3; 8]. Несмотря на достигнутый успех в этой области [9], с технологической точки зрения реализация наноразмерных многослойных систем графен/изолятор или графен/металл является серьезной проблемой, не позволяющей выйти за рамки изготовления экспериментальных образцов графеновых устройств.

Мы предлагаем решение, которое могло бы повысить производительность плоского графенового детектора без перехода к трехмерной многоуровневой архитектуре [10]. Модель детектора представляет собой плоскую матрицу графеновых лент переменной ширины и длины на диэлектрическом слое (рис. 1). Ниже будет показано, что подходящий подбор длин и ширины лент позволяет настраивать резонансы, исходящие от двух различных механизмов: возбуждение поверхностных волн и межзонные переходы. Предлагаемое двумерное решение не только проще для реализации по сравнению с многослойным, но оно также облегчает организацию электрических контактов и управление положением уровня Ферми, который должен находиться в пределах запрещенной зоны.

Существование поверхностных волн связано с квантовой природой электромагнитных эффектов в углеродных наноструктурах и может быть теоретически продемонстрировано путем оценки их электропроводности с учетом как внутри-, так и межзонных переходов, как это сделано, например, в [11] для УНТ и в [3] для графена.

Давайте рассмотрим графеновую ленту длиной L и шириной W , как показано на рис. 1, и с проводимостью σ , расположенную на слое диэлектрика с относительной проницаемостью ϵ_r . Диэлектрическую проницаемость окружающего воздуха обозначим ϵ_0 . Как уже указывалось, такая структура может поддерживать распространение поверхностных волн. Дисперсионное соотношение для таких волн может быть получено из модели резонатора Фабри–Перо в следующем виде:

$$\frac{1}{\sqrt{(\beta/k_0)^2 - 1}} + \frac{1}{\sqrt{(\beta/k_0)^2 - \epsilon_r}} = -i \frac{\sigma(\omega)}{W\epsilon_0} k_0, \quad (1)$$

где k_0 – волновое число в свободном пространстве; β и ω – волновое число и частота поверхностной волны. Налагая на уравнение (1) классическое условие антенных резонансов

$$L = n \frac{\lambda}{2} = n \frac{\pi}{\beta}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2)$$

мы приходим к серии комплексных частот ω_n , связанных с существующими резонансами поверхностных волн. Из (1) и (2) следует, что, как и в классическом случае, положение резонансов на шкале частот определяется длиной графеновой ленты L и ее проводимостью σ . Заметим, что в силу эффекта пространственного ограничения движения заряда, присущего наноструктурам, удельная проводимость графеновой ленты зависит и от ее ширины, так что резонансная частота поверхностной волны также зависит и от W . В углеродных нано-

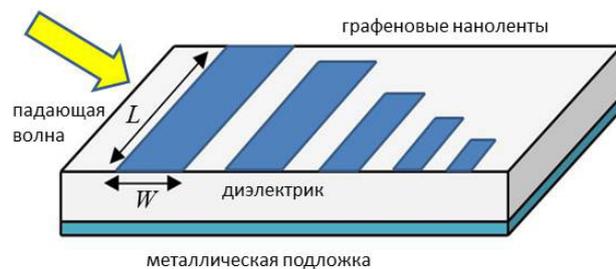


Рис. 1. Элемент предлагаемого широкополосного ИК детектора: массив графеновых лент различной длины и ширины, расположенных на диэлектрическом слое

Fig. 1. Element of the proposed broadband IR detector: collection of different length and width graphene strips located on the dielectric layer

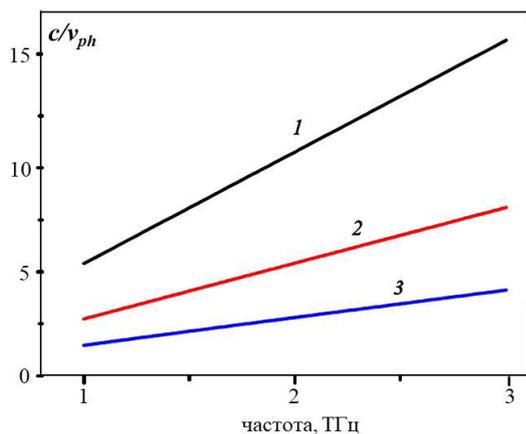


Рис. 2. Замедление поверхностной волны в монослое графена при различных значениях химического потенциала: $\mu = 0,05$ эВ (1), $\mu = 0,1$ эВ (2), $\mu = 0,2$ эВ (3)

Fig. 2. Slowing down of the surface wave in the graphene monolayer at different values of the chemical potential: $\mu = 0.05$ eV (1), $\mu = 0.1$ eV (2), $\mu = 0.2$ eV (3)

перехода пропорциональна квадрату матричного элемента оператора скорости, рассчитанного между соответствующими состояниями [12]. Этот резкий пик в матричном элементе терагерцового перехода в сочетании с сингулярностью ван Хова в квазиодномерном спектре графеновых лент приводит к высокой чувствительности фототока к частоте возбуждения, что и обеспечивает возможность создания предлагаемого детектора. Дополнительное регулирование запрещенной зоны нанолент может быть достигнуто за счет приложения электрического поля в плоскости детектора.

Результаты и их обсуждение. Рассмотрим межзонные переходы в графеновых нанолентах, изображенных на рис. 1, при различных значениях их ширины W . В дальнейшем мы ограничимся анализом графеновых лент типа armchair, ширина которых определяется соотношением $W = Nb$, в котором $b = 0,142$ нм – величина C–C связи в графене, и $N = 3p + 2$, где p – целое число, а N определяет количество димеров в ширине ленты W . Используя уравнение (10) из [12] с прыжковым интегралом третьего порядка $t_3 = -0,3$ эВ и коррекцией по краям $dt = -0,2$ эВ, мы можем оценить частоту межзонных переходов с наименьшей энергией, происходящих в рассматриваемом семействе нанолент.

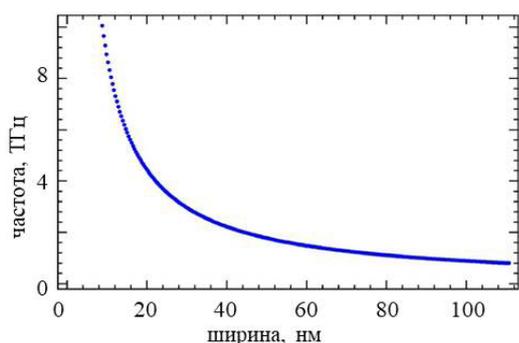


Рис. 3. Частота межзонного оптического перехода через узкую полосу пропускания бесконечно длинной графеновой ленты типа «armchair» в зависимости от ширины W

Fig. 3. Frequency of the interband optical transition through a narrow bandwidth of an armchair infinitely long graphene strip depending on the width W

трубках это приводит к существованию в них – в зависимости от радиуса – как металлического, так и полупроводникового типа проводимости.

В графеноподобных материалах фазовая скорость поверхностной волны v_{ph} оказывается намного меньше скорости света в вакууме (примерно на один-два порядка). В углеродных нанотрубках данный эффект подробно описан в [11] и экспериментально подтвержден в [9]. В монослое графена этот эффект не так выражен [3] (рис. 2), однако может быть существенно усилен за счет изменения химического потенциала и использования многослойных структур. Так или иначе, но сильное замедление поверхностных волн в графене отвечает за возможность возникновения антенных (связанных с эффектом конечной длины) резонансов в ИК или ТГц диапазонах для субмикронных значений L .

Межзонные переходы могут быть индуцированы в графеновых нанолентах, а также в УНТ, которые имеют узкие энергетические зоны в терагерцовом диапазоне. Вероятность межзонного дипольного пе-

рехода пропорциональна квадрату матричного элемента оператора скорости, рассчитанного между соответствующими состояниями [12]. Этот резкий пик в матричном элементе терагерцового перехода в сочетании с сингулярностью ван Хова в квазиодномерном спектре графеновых лент приводит к высокой чувствительности фототока к частоте возбуждения, что и обеспечивает возможность создания предлагаемого детектора. Дополнительное регулирование запрещенной зоны нанолент может быть достигнуто за счет приложения электрического поля в плоскости детектора.

Результаты и их обсуждение. Рассмотрим межзонные переходы в графеновых нанолентах, изображенных на рис. 1, при различных значениях их ширины W . В дальнейшем мы ограничимся анализом графеновых лент типа armchair, ширина которых определяется соотношением $W = Nb$, в котором $b = 0,142$ нм – величина C–C связи в графене, и $N = 3p + 2$, где p – целое число, а N определяет количество димеров в ширине ленты W . Используя уравнение (10) из [12] с прыжковым интегралом третьего порядка $t_3 = -0,3$ эВ и коррекцией по краям $dt = -0,2$ эВ, мы можем оценить частоту межзонных переходов с наименьшей энергией, происходящих в рассматриваемом семействе нанолент. Результаты представлены на рис. 3 и относятся к бесконечно длинным графеновым лентам. Матричный элемент этих переходов имеет универсальное значение и равен скорости Ферми в графене v_F [13]. Чтобы отделить явление межзонного перехода от явления плазмонного резонанса, полезно подчеркнуть, что длина L графеновой ленты не оказывает большого влияния на спектр поглощения при высоких значениях соотношения сторон, таких как $L / W > 30$ [14].

Перейдем теперь к исследованию значений резонанса поверхностной волны, которые мы можем получить из уравнений (1) и (2). Приближенное выражение для проводимости графеновой наноленты типа «armchair» задается следующим выражением [15]:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\nu_F M(W, T)}{\pi \nu R_0 W} \frac{1}{1 + i\omega/\nu}, \quad (3)$$

где M – эквивалентное количество проводящих каналов, которое зависит от киральности ленты, ее ширины и температуры T ; $R_0 = 12,9$ КОм – квантовое сопротивление; ν – частота столкновений. Предполагая, что система находится при комнатной температуре, $T = 300$ К, и вычисляя M согласно процедуре, указанной в [15], мы можем использовать (3) вместе с условием (2) в уравнении (1) для получения антенных резонансов поверхностных волн для графеновых лент типа «armchair». Частотная зависимость первого резонанса как функция длины наноленты изображена на рис. 4.

При расчетах использовались следующие типичные значения для параметров нанолент: $\nu_F = 8,7 \cdot 10^5$ м/с и $\nu = 10^{12}$ Гц. Предполагалось также, что графеновая лента расположена на кремниевой подложке с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 12$. Следует отметить, что при выбранных параметрах первый антенный резонанс слабо зависит от ширины W , поскольку связанное с W изменение проводимости (3) незначительно влияет на дисперсионное соотношение (1). Поэтому для этих значений входных параметров антенные резонансы отделяются на частотной шкале от межзонных переходов. Из сравнения результатов, представленных на рис. 3 и рис. 4, становится ясно, что существуют диапазоны значений, в которых могут реализовываться оба механизма: как антенные резонансы, так и межзонные переходы. В таблице приведены размеры графеновых лент, допускающие одновременное возбуждение обоих механизмов на заданной частоте. Подчеркнем, что такой эффект возможен только при соотношении сторон ленты $L/W > 60$.

Ширина и длина графеновых нанолент, обеспечивающих совпадение частот межзонных переходов и антенных резонансов

Width and length of graphene strips providing the matching of the frequencies of interband transitions and antenna resonances

Ширина, нм Width, nm	Длина, мкм Length, micron	Частота, ТГц Frequency, THz
44,0	76,3	2,0
24,0	37,2	4,0
12,0	24,6	6,0
15,0	19,1	8,0
8,0	14,3	10,0

Закключение. В настоящей работе мы представили идею нового типа детектора среднего и дальнего ИК диапазона, основанного на одновременном использовании двух резонансных механизмов электромагнитного отклика: возбуждение низкочастотных межзонных переходов в графеновых нанолентах типа «armchair» конечной ширины и возбуждение антенных резонансов поверхностных волн (плазмон-поляритонов) в графеновых лентах конечной длины. Наши оценки показывают, что совпадение частот этих двух типов резонансов, которое обеспечивает существенный рост сигнала детектора, может быть достигнуто в зависимости от входных параметров в среднем и дальнем ИК диапазонах. Следует также подчеркнуть, что данный тип детектора предоставляет возможность его тонкой настройки посредством допирования и/или наложения внешнего электрического или магнитного поля. Конечно, на пути от идеи до экспериментального образца детектора предстоит решить множество проблем, как теоретических, так и технологических. В частности, одним из направлений дальнейшей работы будет расчет эффективности антенны в рассматриваемом диапазоне в условиях действия двух механизмов. Зная эффективность,

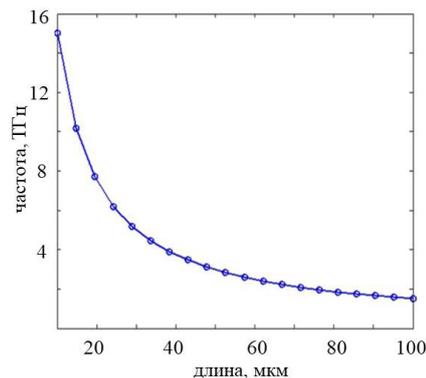


Рис. 4. Первый антенный резонанс в ячейке детектора, изображенной на рис. 1, при различных значениях L

Fig. 4. First antenna resonance in the detector cell shown in Fig. 1 at different values of L

полученный в настоящей работе результат можно использовать двумя способами: либо мы выбираем систему одинаковых графеновых лент с заданными величинами L и W и получаем узкополосный детектор с усиленным сигналом, либо строим детектор с заданным набором длин и шириной лент, расширяя таким образом полосу детектирования.

Благодарности. Работа была поддержана проектом EU-H2020-MSCA-RISE «TERASSE», грант № 823878 (2019–2023).

Acknowledgements. The work is supported by the project EU-H2020-MSCA-RISE “TERASSE”, grant № 823878 (2019–2023).

Список использованных источников

1. The 2017 terahertz science and technology roadmap / S. S. Dhillon [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – Vol. 50, N 4. – Art. 043001 (1–49). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/4/043001>
2. Hartmann, R. R. Terahertz science and technology of carbon nanomaterials / R. R. Hartmann, J. Kono, M. E. Portnoi // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25, N 32. – Art. 322001 (1–16). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/32/322001>
3. Batrakov, K. Graphene layered systems as a terahertz source with tuned frequency / K. Batrakov, S. Maksimenko // *Phys. Rev. B*. – 2017. – Vol. 95, N 20. – Art. 205408 (1–8). <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.205408>
4. Terahertz and infrared detectors based on graphene structures / V. Ryzhii [et al.] // *Infrared Phys. And Technology*. – 2011. – Vol. 54, N 3. – P. 302–305. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2010.12.034>
5. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors / L. Vicarelli [et al.] // *Nature Materials*. – 2012. – Vol. 11, N 10. – P. 865–871. <https://doi.org/10.1038/nmat3417>
6. Maffucci, A. A new mechanism for THz detection based on the tunneling effect in bi-layer graphene nanoribbons / A. Maffucci // *Appl. Sci.* – 2015. – Vol. 5, N 4. – P. 1102–1116. <https://doi.org/10.3390/app5041102>
7. Maffucci, A. Carbon-based terahertz resonant antennas / A. Maffucci, S. Maksimenko // *Fundamental and Applied Nanoelectromagnetics II*. – Dordrecht, 2019. – P. 175–200. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1687-9_10
8. Tunable terahertz plasmonic sensor based on graphene/insulator stacks / Y. Huang [et al.] // *IEEE Photonics Journal*. – 2017. – Vol. 9, N 1. – Art. 5900210 (1–10). <https://doi.org/10.1109/jphot.2017.2656242>
9. Experimental evidence of localized plasmon resonance in composite materials containing single-wall carbon nanotubes / M. V. Shuba [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 85, N 16. – Art. 165435 (1–6). <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.165435>
10. Graphene THz Detector based on Plasmon Resonances and Interband Transitions / A. Maffucci [et al.] // XXXIVth General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science (URSI GASS). – 2021. – P. 1–3. <https://doi.org/10.23919/ursigass51995.2021.9560421>
11. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamic conductivity, impedance boundary conditions and surface wave propagation / G. Y. Slepyan [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 60, N 24. – P. 17136–17149. <https://doi.org/10.1103/physrevb.60.17136>
12. Hartmann, R. R. Interband transitions in narrow-gap carbon nanotubes and graphene nanoribbons / R. R. Hartmann, V. A. Saroka, M. E. Portnoi // *J. Appl. Phys.* – 2019. – Vol. 125, N 15. – Art. 151607 (1–9). <https://doi.org/10.1063/1.5080009>
13. Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips / D. Gunlycke, C. T. White // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77, N 11. – Art. 115116 (1–6). <https://doi.org/10.1103/physrevb.77.115116>
14. Hidden correlation between absorption peaks in achiral carbon nanotubes and nanoribbons / V. A. Saroka [et al.] // *J. Saudi. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 22, N 8. – P. 985–992. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.03.001>
15. Maffucci, A. Number of conducting channels for armchair and zig-zag graphene nanoribbon / A. Maffucci, G. Miano // *IEEE Trans. on Nanotechn.* – 2013. – Vol. 12, N 5. – P. 817–823. <https://doi.org/10.1109/tnano.2013.2274901>

References

1. Dhillon S. S., Vitiello M. S., Linfield E. H., Davies A. G., Hoffmann M. C., Booske J., Paoloni C., Gensch M., Weightman P., Williams G. P., Castro-Camus E., Cumming D. R. S., Simoens F., Escorcia-Carranza I., Grant J., Lucyszyn S., Kuwata-Gonokami M., Konishi K., Koch M., Schmuttenmaer C. A., Cocker T. L., Huber R., Markelz A. G., Taylor Z. D., Wallace V. P., Zeitler J. A., Sibik J., Korter T. M., Ellison B., Rea S., Goldsmith P., Cooper K. B., Appleby R., Pardo D., Huggard P. G., Krozer V., Shams H., Fice M., Renaud C., Seeds A., Stöhr A., Naftaly M., Ridler N., Clarke R., Cunningham J. E., Johnston M. B. The 2017 terahertz science and technology roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, vol. 50, no. 4, art. 043001 (1–49). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/4/043001>
2. Hartmann R. R., Kono J., Portnoi M. E. Terahertz science and technology of carbon nanomaterials. *Nanotechnology*, 2014, vol. 25, no. 32, art. 322001 (1–16). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/32/322001>
3. Batrakov K., Maksimenko S. Graphene layered systems as a terahertz source with tuned frequency. *Physical Review B*, 2017, vol. 95, no. 20, art. 205408 (1–8). <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.205408>
4. Ryzhii V., Ryzhii M., Ryabova N., Mitin V., Otsuji T. Terahertz and infrared detectors based on graphene structures. *Infrared Physics & Technology*, 2011, vol. 54, no. 3, pp. 302–305. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2010.12.034>
5. Vicarelli L., Vitiello M. S., Coquillard D., Lombardo A., Ferrari A. C., Knap W., Polini M., Pellegrini V., Tredicucci A. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors. *Nature Materials*, 2012, vol. 11, no. 10, pp. 865–871. <https://doi.org/10.1038/nmat3417>
6. Maffucci A. A new mechanism for THz detection based on the tunneling effect in bi-layer graphene nanoribbons. *Applied Sciences*, 2015, vol. 5, no. 4, pp. 1102–1116. <https://doi.org/10.3390/app5041102>

7. Maffucci A., Maksimenko S. Carbon-based terahertz resonant antennas. *Fundamental and applied nano-electromagnetics II*, Dordrecht, Springer, 2019, pp. 175–199. https://doi.org/10.1007/978-94-024-1687-9_10
8. Huang Y., Zhong S., Yao H., Cui D. Tunable Terahertz Plasmonic Sensor Based on Graphene/Insulator Stacks. *IEEE Photonics Journal*, 2017, vol. 9, no. 1, art. 5900210 (1–10). <https://doi.org/10.1109/jphot.2017.2656242>
9. Shuba M. V., Paddubskaya A. G., Plyushch A. O., Kuzhir P. P., Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Ksenevich V. K., Buka P., Seliuta D., Kasalynas I., Macutkevicius J., Valusis G., Thomsen C., Lakhtakia A. Experimental evidence of localized plasmon resonance in composite materials containing single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2012, vol. 85, no. 16, art. 165435 (1–6). <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.165435>
10. Maffucci A., Maksimenko S. A., Portnoi M. E., Saroka V. A., Slepyan G. Y. A Graphene THz Detector based on Plasmon Resonances and Interband Transitions. *XXXIVth General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science (URSI GASS)*, 2021, pp. 1–3. <https://doi.org/10.23919/ursigass51995.2021.9560421>
11. Slepyan G. Ya., Maksimenko S. A., Lakhtakia A., Yevtushenko O. M., Gusakov A. V. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamics conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation. *Physical Review B*, 1999, vol. 60, no. 24, p. 17136–17149. <https://doi.org/10.1103/physrevb.60.17136>
12. Hartmann R. R., Saroka V. A., Portnoi M. E. Interband transitions in narrow-gap carbon nanotubes and graphene nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 125, no. 15, art. 151607 (1–9). <https://doi.org/10.1063/1.5080009>
13. Gunlycke D., White C. T. Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips. *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no. 11, art. 115116 (1–6). <https://doi.org/10.1103/physrevb.77.115116>
14. Saroka V. A., Pushkarchuk A. L., Kuten S. A., Portnoi M. E. Hidden correlation between absorption peaks in achiral carbon nanotubes and nanoribbons. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2018, vol. 22, no. 8, pp. 985–992. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.03.001>
15. Maffucci A., Miano G. Number of Conducting Channels for Armchair and Zig-Zag Graphene Nanoribbon Interconnects. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2013, vol. 12, no. 5, pp. 817–823. <https://doi.org/10.1109/tnano.2013.2274901>

Информация об авторах

Максименко Сергей Афанасьевич – д-р физ.-мат. наук, профессор, директор. Институт ядерных проблем БГУ (ул. Бобруйская, 11, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sergey.maksimenko@gmail.com.

Маффуччи Антонио – д-р философии, профессор. Университет Кассино и Южного Лацио (Via G. Di Biasio 43 03043 Cassino – FR, Italy). E-mail: maffucci@unicas.it.

Портной Миша – д-р философии, профессор. Эксетерский университет (Physics Building, Stocker Road, Exeter EX4 4QL, United Kingdom). E-mail: m.e.portnoi@exeter.ac.uk.

Сороко Василий Аркадьевич – д-р философии. Норвежский университет науки и технологий (Høgskoleringen, 5, 7034 Trondheim, Norway). E-mail: vasil.saroka@ntnu.no.

Слепьян Григорий – д-р физ.-мат. наук, профессор. Тель-Авивский университет (Tel Aviv 69978, Israel). E-mail: gregory_slepyan@yahoo.com.

Information about the authors

Maksimenko Sergey A. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Director. Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University (11, Bobruiskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sergey.maksimenko@gmail.com.

Maffucci Antonio – Professor, Ph. D. Università di Cassino e del Lazio Meridionale (Via G. Di Biasio 43 03043 Cassino – FR, Italy). E-mail: maffucci@unicas.it.

Portnoi Misha – Ph. D., Professor. University of Exeter (Physics Building, Stocker Road, Exeter EX4 4QL, United Kingdom). E-mail: m.e.portnoi@exeter.ac.uk.

Saroka Vasil A. – Ph. D. Norwegian University of Science and Technology (Høgskoleringen 5, 7034 Trondheim, Norway). E-mail: vasil.saroka@ntnu.no

Slepyan Gregory – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Tel Aviv University (Tel Aviv 69978, Israel). E-mail: gregory_slepyan@yahoo.com.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

UDC 539.12

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-668-679>

Received 01.06.2021

Поступило в редакцию 01.06.2021

Alina V. Ivashkevich¹, Elena M. Ovsiyuk², Vasily V. Kisel³, Viktor M. Red'kov¹¹*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*²*Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin, Mozyr, Republic of Belarus*³*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus***MASSLESS SPIN 3/2 FIELD, SPHERICAL SOLUTIONS, ELIMINATING OF THE GAUGE DEGREES OF FREEDOM***(Communicated by Corresponding Member Dmitry S. Mogilevtsev)*

Abstract. Relativistic system for a vector-bispinor describing a massless spin 3/2 field is studied in the spherical coordinates of Minkowski space. Presentation of the equation with the use of the covariant Levi-Civita tensor exhibits existence of the gauge solutions in the form of the covariant 4-gradient of an arbitrary bispinor. Substitution for 16-component field function is based on the use of Wigner functions, it assumes diagonalization of the operators of energy, square and third projection of the total angular momentum, and space reflection. We derive radial system for eight independent functions. General structure of the spherical gauge solutions is specified, and it is demonstrated that the gauge radial functions satisfy the derived system. It is proved that the general system reduces to two couples of independent 2-nd order and nonhomogeneous differential equations, their particular solutions may be found with the use of the gauge solutions. The corresponding homogeneous equations have one the same form, they have three regular singularities and one irregular of the rank 2. Frobenius types solutions for this equation have been constructed, and the structure of the involved power series with 4-term recurrent relations are studied. Six remaining radial functions may be straightforwardly found by means of the simple algebraic relations. Thus, we have constructed two types of solutions with opposite parities which do not contain gauge constituents.

Keywords: spin 3/2, massless field, gauge symmetry, tetrad formalism, Minkowski space, spherical coordinates, Wigner *D*-functions, exact solutions, exclusion of the gauge degrees of freedom

For citation. Ivashkevich A. V., Ovsiyuk E. M., Kisel V. V., Red'kov V. M. Massless spin 3/2 field, spherical solutions, eliminating of the gauge degrees of freedom. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 668–679. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-668-679>

А. В. Ивашкевич¹, Е. М. Овсюк², В. В. Кисель³, В. М. Редьков¹¹*Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*²*Мозырский государственный педагогический университет имени И. П. Шамякина, Мозырь, Республика Беларусь*³*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь***БЕЗМАССОВОЕ ПОЛЕ СО СПИНОМ 3/2: СФЕРИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И УСТРАНЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ***(Представлено членом-корреспондентом Д. С. Могилевцевым)*

Аннотация. Релятивистская система уравнений для вектор-биспинора, описывающего безмассовую частицу со спином 3/2, исследуется в сферической системе координат и соответствующей тетраде пространства Минковского. Представление волнового уравнения с использованием тензора Леви–Чивита выявляет существование калибровочных решений в виде 4-дивергенции от произвольного биспинора. Подстановка для 16-компонентной полевой функции основана на использовании функций Вигнера, она предполагает диагонализацию четырех операторов: энергии, квадрата и третьей проекции полного углового момента, а также оператора пространственного отражения. После разделения переменных выведена система из 8 радиальных уравнений. Детализируется общая структура калибровочных сферически симметричных решений, показывается, что эти радиальные функции обращают в тождества все 8 уравнений общей системы. Показывается, что общая система приводится к двум парам неоднородных дифференциальных уравнений второго порядка, их частные решения построены на основе использования калибровочных решений специального вида. Соответствующие однородные уравнения имеют одну и ту же структуру с тремя регулярными особыми точками и одной нерегулярной ранга 2. Построены их решения, исследована структура входящих в них степенных рядов с 4-членными рекуррентными соотношениями. Таким образом, построены два независимых класса решений с противоположными четностями, которые не содержат калибровочных компонент.

Ключевые слова: спин 3/2, безмассовое поле, калибровочная симметрия, тетрадный формализм, пространство Минковского, сферические координаты, функции Вигнера, точные решения, исключение калибровочных степеней свободы

Для цитирования. Безмассовое поле со спином 3/2: сферические решения и устранение калибровочных степеней свободы / А. В. Ивашкевич [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 668–679. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-668-679>

Introduction. The theory of spin 3/2 particle is attracted steady interest after the seminal investigation by Pauli–Fierz [1; 2] and Rarita–Schwinger [3], this subject has a long history (see in [4–20]). Let us recall the most significant aspects of this theory. First of all, it is the problem of choosing the initial equations. The most consistent is the approach based on the Lagrangian formalism and the first order system equations for multi-component field. However the most of investigations are performed with the use of the second order equations, so is the basic Pauli–Fierz approach. Applying the first order formalism ensures the correct solving of the problem of independent degrees of freedom in presence of external fields; for instance see in [18]). The great attention was given to existence in this theory solutions which correspond to states when the particle moves with velocity greater than the light velocity. Finally a separate interest has a massless case for spin 3/2 field, when as shown by Pauli and Fierz there exists specific gauge symmetry: the 4-gradient of arbitrary bispinor function provides us with solutions for the massless field equation for instance, see in [18]. Similar gauge symmetry arises also for massless spin 2 theory referring to graviton. These gauge solutions do not contribute in physically observable quantities such as the energy and linear momentum. In the present paper we examine the problem of spherical solutions for the 16-component system of equations describing a massless spin 3/2 particle in Minkowski space, we specify gauge solutions with spherical symmetry and construct solutions which do not contain the gauge components.

Massless spin 3/2 particle, general theory. We start with the generally covariant equation for a massless spin 3/2 particle (see notations in [20])

$$\frac{i}{2} \gamma^5 \varepsilon_{\rho}^{\mu\alpha\beta}(x) \gamma_{\mu}(x) [\nabla_{\alpha} + \Gamma_{\alpha}] \Psi_{\beta} = 0. \tag{1}$$

It is readily proved that for many space-time models, eq. (1) has the class of gradient type solutions

$$\Psi_{\beta}^G(x) = D_{\beta} \Psi(x), \quad D_{\beta} = (\nabla_{\beta} + \Gamma_{\beta}),$$

where Ψ is an arbitrary bispinor field. Indeed, substituting this gauge solution into eq. (1), we obtain

$$\frac{i}{2} \gamma^5 \varepsilon_{\rho}^{\mu\alpha\beta} \gamma_{\mu}(x) D_{\alpha} D_{\beta} \Psi(x) = \frac{i}{4} \gamma^5 \varepsilon_{\rho}^{\mu\alpha\beta} \gamma_{\mu}(x) [D_{\alpha} D_{\beta} - D_{\beta} D_{\alpha}] \Psi(x). \tag{2}$$

Due to identity (see in [18])

$$\frac{i}{4} \gamma^5 \varepsilon_{\rho}^{\mu\alpha\beta} \gamma_{\mu}(x) [D_{\alpha} D_{\beta} - D_{\beta} D_{\alpha}] \Psi(x) = [R_{\alpha\beta}(x) - \frac{1}{2} R(x) g_{\alpha\beta}(x)] \gamma^{\beta} \Psi(x),$$

we conclude that for any space-time, which is a solution of Einstein equations with vanishing energy-momentum tensor, relation (2) vanishes identically as well.

Below it will be convenient to use the field function with tetrad vector index $\Psi_l(x)$:

$$\Psi_{\beta}(x) = e_{\beta}^{(l)}(x) \Psi_l(x), \quad \Psi_l(x) = e_{(l)}^{\beta}(x) \Psi_{\beta}(x).$$

Correspondingly, eq. (1) is transformed to the form (Ricci rotation coefficients are used):

$$\frac{i}{2} \gamma^5 \varepsilon_{\kappa}^{bcd} \gamma_b \left[e_{(c)}^{\alpha} \partial_{\alpha} + \frac{1}{2} (\sigma^{nm} \otimes I + I \otimes j^{nm}) \gamma_{[nm]c} \right]_d^l \Psi_l = 0, \tag{3}$$

where $\Psi(x)$ stands for the matrix with two indices, bispinor's A and vector's l . We will use the short form of equation

$$\frac{i}{2}\gamma^5 \varepsilon_k^{bcd} \gamma_b (D_c)_d^l \Psi_l = 0 \Rightarrow \frac{i}{2}\gamma^5 \varepsilon_k^{bcd} \gamma_b (D_c \Psi)_d = 0, \quad (4)$$

where we use the notation $D_c = e_{(c)}^\alpha \partial_\alpha + \frac{1}{2}(\sigma^{nm} \otimes I + I \otimes j^{nm}) \gamma_{[nm]c}$.

When constructing spherically symmetric solutions for massive spin 3/2 particle in [8], transition from vector index in Cartesian basis Ψ to cyclic one $\bar{\Psi}$ was used. In such a cyclic basis it was found the general substitution for field function related to diagonalization of the square and third projection of the total angular momentum:

$$\bar{\Psi} = e^{-i\epsilon t} \begin{pmatrix} f_0(r)D_{-1/2} & f_1(r)D_{-3/2} & f_2(r)D_{-1/2} & f_3(r)D_{+1/2} \\ g_0(r)D_{+1/2} & g_1(r)D_{-1/2} & g_2(r)D_{+1/2} & g_3(r)D_{+3/2} \\ h_0(r)D_{-1/2} & h_1(r)D_{-3/2} & h_2(r)D_{-1/2} & h_3(r)D_{+1/2} \\ d_0(r)D_{+1/2} & d_1(r)D_{-1/2} & d_2(r)D_{+1/2} & d_3(r)D_{+3/2} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

where symbols D designate the Wigner functions, $D_\sigma = D_{-m,\sigma}^j(\phi, \theta, 0)$; $j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$. For more details see in [21]. It should be noted that at the minimal value $j = 1/2$ the above substitution is simplified accordingly to relations: $j = 1/2, f_1 = 0, g_3 = 0, h_1 = 0, d_3 = 0$. Connection between Cartesian Ψ and cyclic $\bar{\Psi}$ bases is determined by the formulas

$$\bar{\Psi} = (I \otimes U)\Psi, \quad U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi = (I \otimes U^{-1})\bar{\Psi}, \quad U^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Let us transform the wave equation from Cartesian basis to the cyclic one. With the use of notations

$$U_{ps}(D_c)_s^l U_{ln}^{-1} = (\bar{D}_c)_p^n, \quad U_{sk} \varepsilon_k^{bcd} U_{dp}^{-1} = U_{sk} \varepsilon_k^{bcd} U_{dp}^{-1} = \bar{\varepsilon}_s^{bcp},$$

the wave equation in cyclic basis is presented as follow

$$\frac{i}{2}\gamma^5 \gamma_b \bar{\varepsilon}_s^{bcp} (\bar{D}_c)_p^n \bar{\Psi}_n = 0. \quad (6)$$

Let us specify expression for components of the new Levi–Civita tensor $\bar{\varepsilon}_s^{bcp} = U_{sk} \varepsilon_k^{bcd} U_{dp}^{-1}$. It is convenient to apply the matrix notations, $\mu_{kd}^{[bc]} = \varepsilon_k^{bcd}$, $\bar{\mu}_{sp}^{[bc]} = \bar{\varepsilon}_s^{bcp}$, then we have the rule

$$\bar{\mu}_{sp}^{[bc]} = U_{sk} \mu_{kd}^{[bc]} U_{dp}^{-1};$$

the square brackets mark antisymmetry in two indices. Further we find explicit form for matrices $\bar{\mu}_{sp}^{[bc]}$:

$$\bar{\mu}_{sp}^{[01]} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & -i & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{\mu}_{sp}^{[02]} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{\mu}_{sp}^{[03]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \end{pmatrix},$$

$$\bar{\mu}_{sp}^{[23]} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{\mu}_{sp}^{[31]} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{\mu}_{sp}^{[12]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Let us turn to eq. (6) written as

$$\begin{aligned} & \frac{i}{2} \gamma^5 \{ (\gamma^1 \otimes \bar{\mu}^{[01]} + \gamma^2 \otimes \bar{\mu}^{[02]} + \gamma^3 \otimes \bar{\mu}^{[03]}) \bar{D}_0 \bar{\Psi} + (\gamma^0 \otimes \bar{\mu}^{[03]} + \gamma^1 \otimes \bar{\mu}^{[31]} - \gamma^2 \otimes \bar{\mu}^{[23]}) \bar{D}_3 \bar{\Psi} + \\ & + (\gamma^0 \otimes \bar{\mu}^{[01]} + \gamma^2 \otimes \bar{\mu}^{[12]} - \gamma^3 \otimes \bar{\mu}^{[31]}) \bar{D}_1 \bar{\Psi} + (\gamma^0 \otimes \bar{\mu}^{[02]} + \gamma^3 \otimes \bar{\mu}^{[23]} - \gamma^1 \otimes \bar{\mu}^{[12]}) \bar{D}_2 \bar{\Psi} \} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Separation of the variables. Let us consider eq. (7) in the spherical coordinates

$$x^\alpha = (t, r, \theta, \phi) \quad dS^2 = dt^2 - dr^2 - r^2 d\theta^2 - \sin^2 \theta d\phi^2$$

and corresponding tetrad. For components of the operator \bar{D}_c we obtain the following expressions

$$\begin{aligned} \bar{D}_0 &= \partial_t, \quad \bar{D}_3 = \partial_r, \quad \bar{D}_1 = \frac{1}{r} \partial_\theta + \frac{1}{r} (\sigma^{31} \otimes I + I \otimes \bar{j}^{31}), \\ \bar{D}_2 &= \frac{1}{r} (\sigma^{32} \otimes I + I \otimes \bar{j}^{32}) + \frac{1}{r} \frac{\partial_\phi + \cos \theta (\sigma^{12} \otimes I + I \otimes \bar{j}^{12})}{\sin \theta}. \end{aligned}$$

The general substitution for field function was given in (5). In [4; 5], restrictions for radial functions corresponding to diagonalization of the spatial reflection operator were found:

$$d_0 = \delta f_0, d_1 = \delta f_3, d_2 = \delta f_2, d_3 = \delta f_1, h_0 = \delta g_0, h_1 = \delta g_3, h_2 = \delta g_2, h_3 = \delta g_1, \quad \delta = +1, -1 \quad (8)$$

so we have only 8 independent functions. Below when separating the variables we will apply the known recurrent formulas for Wigner functions [21]:

$$\begin{aligned} \partial_\theta D_{+1/2} &= \frac{1}{2} (a D_{-1/2} - b D_{+3/2}), \quad \partial_\theta D_{-1/2} = \frac{1}{2} (b D_{-3/2} - a D_{+1/2}), \\ \frac{1}{\sin \theta} \left(-m - \frac{1}{2} \cos \theta \right) D_{+1/2} &= \frac{1}{2} (-a D_{-1/2} - b D_{+3/2}), \quad \frac{1}{\sin \theta} \left(-m + \frac{1}{2} \cos \theta \right) D_{-1/2} = \frac{1}{2} (-b D_{-3/2} - a D_{+1/2}), \\ \frac{1}{\sin \theta} \left(-m - \frac{3}{2} \cos \theta \right) D_{+3/2} &= \frac{1}{2} (-b D_{+1/2} - c D_{+5/2}), \quad \frac{1}{\sin \theta} \left(-m + \frac{3}{2} \cos \theta \right) D_{-3/2} = \frac{1}{2} (-c D_{-5/2} - b D_{-1/2}), \end{aligned}$$

where $a = j + 1/2$, $b = \sqrt{(j - 1/2)(j + 3/2)}$, $c = \sqrt{(j - 3/2)(j + 5/2)}$.

After rather long calculations from eq. (7) we derive the system of 8 radial equations

$$\begin{aligned} & \sqrt{2} \frac{d}{dr} g_1 + \frac{1}{r} \left(f_2 + \frac{3}{\sqrt{2}} g_1 \right) + \frac{1}{\sqrt{2}r} (b f_1 - a f_3 + a \sqrt{2} g_2) = 0, \\ & \sqrt{2} \frac{d}{dr} f_3 + \frac{1}{r} \left(g_2 + \frac{3}{\sqrt{2}} f_3 \right) + \frac{1}{\sqrt{2}r} (-a g_1 + b g_3 + a \sqrt{2} f_2) = 0, \\ & -i \varepsilon f_1 + \frac{d}{dr} f_1 + \frac{1}{r} f_1 + \frac{1}{\sqrt{2}r} (b f_2 + b f_0) = 0, \\ & -i \varepsilon (\sqrt{2} f_2 - g_1) + \left(-\sqrt{2} \frac{d}{dr} f_0 + \frac{d}{dr} g_1 \right) - \frac{1}{r} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (f_0 - f_2) - g_1 \right) + \frac{1}{\sqrt{2}r} (a g_2 - a g_0) = 0, \\ & -i \varepsilon \sqrt{2} g_1 + \frac{1}{r} \left(f_0 - \frac{1}{\sqrt{2}} g_1 \right) + \frac{1}{\sqrt{2}r} (-b f_1 + a f_3 + a \sqrt{2} g_0) = 0, \\ & -i \varepsilon \sqrt{2} f_3 + \frac{1}{r} \left(g_0 + \frac{1}{\sqrt{2}} f_3 \right) + \frac{1}{\sqrt{2}r} (-a g_1 + b g_3 + a \sqrt{2} f_0) = 0, \\ & -i \varepsilon (\sqrt{2} g_2 - f_3) + \left(-\sqrt{2} \frac{d}{dr} g_0 - \frac{d}{dr} f_3 \right) - \frac{1}{r} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (g_0 + g_2) + f_3 \right) + \frac{1}{\sqrt{2}r} (-a f_2 - a f_0) = 0, \end{aligned}$$

$$-i\varepsilon g_3 - \frac{d}{dr} g_3 - \frac{1}{r} g_3 + \frac{1}{\sqrt{2r}} (-bg_2 + bg_0) = 0. \quad (9)$$

Let us introduce the new combinations of functions

$$\begin{aligned} F_0 &= f_0 + g_0, & G_0 &= f_0 - g_0, & F_1 &= f_1 + g_3, & G_1 &= f_1 - g_3, \\ F_2 &= f_2 + g_2, & G_2 &= f_2 - g_2, & F_3 &= f_3 + g_1, & G_3 &= f_3 - g_1. \end{aligned} \quad (10)$$

Besides, to simplify equations let us separate the simple multiplier $1/r$ at all functions (for simplicity we preserve the same designations for new radial functions):

$$f \Rightarrow \frac{1}{r} f, \quad \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \right) \frac{1}{r} f \Rightarrow \frac{1}{r} \frac{d}{dr} f.$$

In this way we derive the system

$$\begin{aligned} +\sqrt{2} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{2r} - \frac{a}{2r} \right) F_3 + \left(\frac{1}{r} + \frac{a}{r} \right) F_2 + \frac{b}{\sqrt{2r}} F_1 &= 0, \\ -\sqrt{2} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{2r} + \frac{a}{2r} \right) G_3 + \left(\frac{1}{r} - \frac{a}{r} \right) G_2 + \frac{b}{\sqrt{2r}} G_1 &= 0, \\ -i\varepsilon \sqrt{2} F_3 + \left(\frac{1}{r} + \frac{a}{r} \right) F_0 + \left(\frac{1}{\sqrt{2r}} + \frac{a}{\sqrt{2r}} \right) G_3 - \frac{b}{\sqrt{2r}} G_1 &= 0, \\ i\varepsilon \sqrt{2} G_3 + \left(\frac{1}{r} - \frac{a}{r} \right) G_0 + \left(-\frac{1}{\sqrt{2r}} + \frac{a}{\sqrt{2r}} \right) F_3 - \frac{b}{\sqrt{2r}} F_1 &= 0, \\ -i\varepsilon F_1 + \frac{d}{dr} G_1 + \frac{b}{\sqrt{2r}} G_2 + \frac{b}{\sqrt{2r}} F_0 = 0, & -i\varepsilon G_1 + \frac{d}{dr} F_1 + \frac{b}{\sqrt{2r}} F_2 + \frac{b}{\sqrt{2r}} G_0 = 0, \\ -i\varepsilon \sqrt{2} F_2 + i\varepsilon F_3 - \sqrt{2} \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{2r} + \frac{a}{2r} \right) F_0 - \frac{d}{dr} G_3 + \left(\frac{1}{\sqrt{2r}} - \frac{a}{\sqrt{2r}} \right) G_2 &= 0, \\ -i\varepsilon \sqrt{2} G_2 - i\varepsilon G_3 - \sqrt{2} \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{2r} - \frac{a}{2r} \right) G_0 + \frac{d}{dr} F_3 + \left(\frac{1}{\sqrt{2r}} + \frac{a}{\sqrt{2r}} \right) F_2 &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

In the next section we will find explicit form for gauge solutions of the system of equations for massless spin 3/2 particle. The corresponding radial functions must satisfy identically the general system (11). Besides, the gauge solutions will be important further in solving the general radial system.

Gradient type solutions. Let Ψ be an arbitrary spherically symmetric bispinor field. We may assume that this bispinor is some solution of the Dirac equation, however this requirement is not necessary. As we will see later only general structure of such bispinors is substantial:

$$\Psi = e^{-i\varepsilon t} \begin{pmatrix} K_1 D_{-1/2} \\ K_2 D_{+1/2} \\ K_3 D_{-1/2} \\ K_4 D_{+1/2} \end{pmatrix}.$$

The gradient solutions are determined by the relation $\Psi_c^g = D_c \Psi$, $D_c = e_{(c)}^\alpha (\partial_\alpha + \Gamma_\alpha)$. So we get

$$\Psi_0^g = D_0 \Psi = -i\varepsilon \begin{pmatrix} K_1 D_{-1/2} \\ K_2 D_{+1/2} \\ K_3 D_{-1/2} \\ K_4 D_{+1/2} \end{pmatrix}, \quad \Psi_3^g = D_3 \Psi \begin{pmatrix} K'_1 D_{-1/2} \\ K'_2 D_{+1/2} \\ K'_3 D_{-1/2} \\ K'_4 D_{+1/2} \end{pmatrix}, \quad \Psi_1^g = D_1 \Psi = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} K_1 \partial_\theta D_{-1/2} \\ K_2 \partial_\theta D_{+1/2} \\ K_3 \partial_\theta D_{-1/2} \\ K_4 \partial_\theta D_{+1/2} \end{pmatrix} + \frac{1}{2r} \begin{pmatrix} -K_2 D_{+1/2} \\ K_1 D_{-1/2} \\ -K_4 D_{+1/2} \\ K_3 D_{-1/2} \end{pmatrix},$$

$$\Psi_2^g = D_2 \Psi = \frac{i}{2r} \begin{vmatrix} K_2 D_{+1/2} \\ K_1 D_{-1/2} \\ K_4 D_{+1/2} \\ K_3 D_{-1/2} \end{vmatrix} - \frac{i}{r \sin \theta} \begin{vmatrix} K_1(-m + \cos \theta \frac{1}{2}) D_{-1/2} \\ K_2(-m - \cos \theta \frac{1}{2}) D_{+1/2} \\ K_3(-m + \cos \theta \frac{1}{2}) D_{-1/2} \\ K_4(-m - \cos \theta \frac{1}{2}) D_{+1/2} \end{vmatrix}.$$

Taking in mind the recurrent formulas for Wigner functions, we get expressions for $\Psi_{(1)}^g$ and $\Psi_{(2)}^g$:

$$\Psi_1^g = \frac{1}{r} \begin{vmatrix} K_1(\beta D_{-3/2} - \alpha D_{+1/2}) \\ K_2(\alpha D_{-1/2} - \beta D_{+3/2}) \\ K_3(\beta D_{-3/2} - \alpha D_{+1/2}) \\ K_4(\alpha D_{-1/2} - \beta D_{+3/2}) \end{vmatrix} + \frac{1}{2r} \begin{vmatrix} -K_2 D_{+1/2} \\ K_1 D_{-1/2} \\ -K_4 D_{+1/2} \\ K_3 D_{-1/2} \end{vmatrix}, \quad \Psi_2^g = -\frac{i}{r} \begin{vmatrix} K_1(-\beta D_{-3/2} - \alpha D_{+1/2}) \\ K_2(-\alpha D_{-1/2} - \beta D_{+3/2}) \\ K_3(-\beta D_{-3/2} - \alpha D_{+1/2}) \\ K_4(-\alpha D_{-1/2} - \beta D_{+3/2}) \end{vmatrix} + \frac{i}{2r} \begin{vmatrix} K_2 D_{+1/2} \\ K_1 D_{-1/2} \\ K_4 D_{+1/2} \\ K_3 D_{-1/2} \end{vmatrix},$$

where $2\alpha = (j + 1/2) = a$, $2\beta = \sqrt{(j - 1/2)(j + 3/2)} = b$. Let us combine the components Ψ_a^g so that to get the quantities referring to cyclic basis:

$$\bar{\Psi}_0^g = \Psi_0^g = -i\varepsilon \begin{vmatrix} K_1 D_{-1/2} \\ K_2 D_{+1/2} \\ K_3 D_{-1/2} \\ K_4 D_{+1/2} \end{vmatrix}, \quad \bar{\Psi}_2^g = \Psi_3 = \begin{vmatrix} K'_1 D_{-1/2} \\ K'_2 D_{+1/2} \\ K'_3 D_{-1/2} \\ K'_4 D_{+1/2} \end{vmatrix},$$

$$\bar{\Psi}_1^g = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\Psi_1^g + i\Psi_2^g) = \frac{1}{r\sqrt{2}} \begin{vmatrix} -K_1 2\beta D_{-3/2} \\ -K_2 2\alpha D_{-1/2} \\ -K_3 2\beta D_{-3/2} \\ -K_4 2\alpha D_{-1/2} \end{vmatrix} + \frac{1}{r\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 \\ -K_1 D_{-1/2} \\ 0 \\ -K_3 D_{-1/2} \end{vmatrix}, \tag{12}$$

$$\bar{\Psi}_3^g = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1^g + i\Psi_2^g) = \frac{1}{r\sqrt{2}} \begin{vmatrix} -K_1 2\alpha D_{+1/2} \\ -K_2 2\beta D_{+3/2} \\ -K_3 2\alpha D_{+1/2} \\ -K_4 2\beta D_{+3/2} \end{vmatrix} + \frac{1}{r\sqrt{2}} \begin{vmatrix} -K_2 D_{+1/2} \\ 0 \\ -K_4 D_{+1/2} \\ 0 \end{vmatrix}.$$

It is known that the space reflection operator for bispinor field permits us to divide solutions in two types, this is reached by imposing the following restrictions $\Delta = \pm 1$, $K_4 = \Delta K_1$, $K_3 = \Delta K_2$. Then instead of (12) we get

$$\bar{\Psi}_0^g = \begin{vmatrix} -i\varepsilon K_1 A \\ -i\varepsilon K_2 B \\ -i\varepsilon \Delta K_2 A \\ -i\varepsilon \Delta K_1 B \end{vmatrix}, \quad \bar{\Psi}_1^g = \frac{1}{\sqrt{2r}} \begin{vmatrix} -2\beta K_1 C \\ -(2\alpha K_2 + K_1) A \\ -2\beta \Delta K_2 C \\ -\Delta(2\alpha K_1 + K_2) A \end{vmatrix}, \quad \bar{\Psi}_2^g = \begin{vmatrix} K'_1 A \\ K'_2 B \\ \Delta K'_2 A \\ \Delta K'_1 B \end{vmatrix}, \quad \bar{\Psi}_3 = \frac{1}{\sqrt{2r}} \begin{vmatrix} -(2\alpha K_1 + K_2) B \\ -2\beta K_2 D \\ -\Delta(2\alpha K_2 + K_1) B \\ -2\beta \Delta K_1 D \end{vmatrix}.$$

The general structure of this gauge solution may be presented as follows

$$\bar{f}_0 = -i\varepsilon K_1, \quad \bar{g}_0 = -i\varepsilon K_2, \quad \bar{f}_1 = -\frac{2\beta}{\sqrt{2r}} K_1, \quad \bar{g}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2r}} (2\alpha K_2 + K_1),$$

$$\bar{f}_2 = K'_1, \quad \bar{g}_2 = K'_2, \quad \bar{f}_3 = -\frac{1}{\sqrt{2r}} (2\alpha K_1 + K_2), \quad \bar{g}_3 = -\frac{1}{\sqrt{2r}} 2\beta K_2. \tag{13}$$

By direct calculations we can prove that eqs. (9) are satisfied identically by functions from (13). It should be emphasized that in this proving the explicit form of the radial functions from (13) is not used. After translating the formulas (13) to the variables defined by (10) we obtain (remember that in all functions we have separated the multiplier $1/r$)

$$\begin{aligned} \bar{F}_0 &= -i\varepsilon(K_1 + K_2), \quad \bar{F}_1 = -\frac{2\beta}{\sqrt{2r}}(K_1 + K_2), \quad \bar{F}_2 = \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\right)(K_1 + K_2), \quad \bar{F}_3 = -\frac{2\alpha + 1}{\sqrt{2r}}(K_1 + K_2), \\ G_0 &= -i\varepsilon(K_1 - K_2), \quad \bar{G}_1 = -\frac{2\beta}{\sqrt{2r}}(K_1 - K_2), \quad \bar{G}_2 = \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\right)(K_1 - K_2), \quad \bar{G}_3 = -\frac{2\alpha - 1}{\sqrt{2r}}(K_1 - K_2). \end{aligned} \quad (14)$$

Also, we can verify that eqs. (11) are satisfied identically by eight functions from (14).

Solving the system of radial equations. Let us turn to the system (11). It is convenient to simplify explicit form of these equations by changing the variables (for simplicity the notations of them we preserve the same):

$$\frac{F_0}{\sqrt{2}} \Rightarrow F_0, \quad \frac{G_0}{\sqrt{2}} \Rightarrow G_0, \quad \frac{F_2}{\sqrt{2}} \Rightarrow F_2, \quad \frac{G_2}{\sqrt{2}} \Rightarrow G_2, \quad F_1 \Rightarrow F_1, \quad G_1 \Rightarrow G_1, \quad F_3 \Rightarrow F_3, \quad G_3 \Rightarrow G_3.$$

So the system (11) takes on the form

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} + \frac{1-a}{2r}\right)F_3 + \frac{1+a}{r}F_2 + \frac{b}{2r}F_1 &= 0, \quad -2i\varepsilon G_2 - i\varepsilon G_3 - 2\left(\frac{d}{dr} - \frac{1+a}{2r}\right)G_0 + \frac{d}{dr}F_3 + \frac{1+a}{r}F_2 = 0, \\ -\left(\frac{d}{dr} + \frac{1+a}{2r}\right)G_3 + \frac{1-a}{r}G_2 + \frac{b}{2r}G_1 &= 0, \quad -2i\varepsilon F_2 + i\varepsilon F_3 - 2\left(\frac{d}{dr} - \frac{1-a}{2r}\right)F_0 - \frac{d}{dr}G_3 + \frac{1-a}{r}G_2 = 0, \quad (15) \\ -i\varepsilon F_1 + \frac{d}{dr}G_1 + \frac{b}{r}G_2 + \frac{b}{r}F_0 &= 0, \quad -i\varepsilon G_1 + \frac{d}{dr}F_1 + \frac{b}{r}F_2 + \frac{b}{r}G_0 = 0, \\ -i\varepsilon F_3 + \frac{1+a}{r}F_0 + \frac{1+a}{2r}G_3 - \frac{b}{2r}G_1 &= 0, \quad i\varepsilon G_3 + \frac{1-a}{r}G_0 - \frac{1-a}{2r}F_3 - \frac{b}{2r}F_1 = 0. \end{aligned}$$

Let the first equation retain the same; from the first equation we subtract the second; the third equation retains the same; from the third equation subtract the fourth; remaining four equations retain the same. In this way we obtain

$$\begin{aligned} 1) \left(\frac{d}{dr} + \frac{1-a}{2r}\right)F_3 + \frac{1+a}{r}F_2 + \frac{b}{2r}F_1 &= 0, \quad 2) 2\left(\frac{d}{dr} - \frac{1+a}{2r}\right)G_0 + \frac{1-a}{2r}F_3 + \frac{b}{2r}F_1 + 2i\varepsilon G_2 + i\varepsilon G_3 = 0, \\ 3) -\left(\frac{d}{dr} + \frac{1+a}{2r}\right)G_3 + \frac{1-a}{r}G_2 + \frac{b}{2r}G_1 &= 0, \quad 4) 2\left(\frac{d}{dr} - \frac{1-a}{2r}\right)F_0 - \frac{1+a}{2r}G_3 + \frac{b}{2r}G_1 + 2i\varepsilon F_2 - i\varepsilon F_3 = 0, \\ 5) -i\varepsilon F_1 + \frac{d}{dr}G_1 + \frac{b}{r}G_2 + \frac{b}{r}F_0 &= 0, \quad 6) -i\varepsilon G_1 + \frac{d}{dr}F_1 + \frac{b}{r}F_2 + \frac{b}{r}G_0 = 0, \\ 7) -i\varepsilon F_3 + \frac{1+a}{r}F_0 + \frac{1+a}{2r}G_3 - \frac{b}{2r}G_1 &= 0, \quad 8) i\varepsilon G_3 + \frac{1-a}{r}G_0 - \frac{1-a}{2r}F_3 - \frac{b}{2r}F_1 = 0. \end{aligned}$$

From 2) and 4) we can find expressions for F_2 and G_2 :

$$F_2 = i \frac{(a-1)F_0 + (a-1)G_2 + r(-i\varepsilon F_3 + 2F_0 + G_3)}{2r\varepsilon}, \quad G_2 = -i \frac{(a+1)G_0 + (a+1)F_2 + r(F_3 - i\varepsilon G_3 - 2G_0)}{2r\varepsilon}.$$

From 7) and 8) we can find expressions for F_3 and G_3 :

$$F_3 = \frac{2(a^2 - 1)G_0 + (a+1)(bF_1 + 4ir\varepsilon F_0) - 2ibr\varepsilon G_1}{a^2 - 4r^2\varepsilon^2 - 1}, \quad G_3 = \frac{-2(a^2 - 1)F_0 + (a-1)(bG_1 + 4ir\varepsilon G_0) + 2ibr\varepsilon F_1}{a^2 - 4r^2\varepsilon^2 - 1}.$$

Further we substitute these four formulas into 1), 3), 5), 6). In this way, we obtain two pairs of equations for variables F_0, F_1, G_0, G_1 :

$$\begin{aligned} & -\frac{2i(a^2-1)\varepsilon(3a^2-4r^2\varepsilon^2-3)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}F_0 + \frac{2(a^2-1)(-a^3+a+4r^2\varepsilon^2)}{r(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_0 + \\ & + \frac{2br\varepsilon^2(-3a^2+4r^2\varepsilon^2+3)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}F_1 + \frac{2i(a-1)(a^2-1)b\varepsilon}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_1 + \\ & + \frac{2(a^2-1)}{a^2-4r^2\varepsilon^2-1}G_0 + \frac{2ibr\varepsilon(-a^2+4r^2\varepsilon^2+1)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_1 = 0, \\ & + \frac{4br\varepsilon^2(-3a^2+4r^2\varepsilon^2+3)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}F_0 - \frac{4ib\varepsilon(-a^3+a+4r^2\varepsilon^2)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_0 + \\ & + \left(\frac{ib^2\varepsilon(a^2+4r^2\varepsilon^2-1)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2} - i\varepsilon \right) F_1 + \frac{4(a-1)b^2r\varepsilon^2}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_1 + \\ & + \frac{4ibr\varepsilon(-a^2+4r^2\varepsilon^2+1)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_0 + \left(\frac{b^2(-a^2+4r^2\varepsilon^2+1)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2} + 1 \right) G_1 = 0; \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} & \frac{2(a^2-1)(a^3-a+4r^2\varepsilon^2)}{r(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}F_0 - \frac{2i(a^2-1)\varepsilon(3a^2-4r^2\varepsilon^2-3)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_0 - \\ & - \frac{2i(a-1)(a+1)^2b\varepsilon}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}F_1 + \frac{2br\varepsilon^2(-3a^2+4r^2\varepsilon^2+3)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_1 + \frac{2(a^2-1)}{a^2-4r^2\varepsilon^2-1}F_0 - \frac{2ibr\varepsilon}{a^2-4r^2\varepsilon^2-1}F_1 = 0, \\ & - \frac{4ib\varepsilon(a^3-a+4r^2\varepsilon^2)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}F_0 + \frac{4br\varepsilon^2(-3a^2+4r^2\varepsilon^2+3)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_0 - \\ & - \frac{4(a+1)b^2r\varepsilon^2}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}F_1 - \frac{i\varepsilon(-4r^2\varepsilon^2(2a^2+b^2-2)+(a^2-1)(a^2-b^2-1)+16r^4\varepsilon^4)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}G_1 - \\ & - \frac{4ibr\varepsilon}{a^2-4r^2\varepsilon^2-1}F_0 + \frac{(-a^2+4r^2\varepsilon^2+1)(-a^2+b^2+4r^2\varepsilon^2+1)}{(a^2-4r^2\varepsilon^2-1)^2}F_1 = 0. \end{aligned}$$

These pairs may be considered as linear systems with respect to the variables F'_0, F'_1 , and G'_0, G'_1 . After simple calculations we find their solutions:

$$F'_0 = \frac{ir\varepsilon(-3a^2+3+4r^2\varepsilon^2)G_0 + (a^3-a+4r^2\varepsilon^2)F_0 - i(1+a)br\varepsilon F_1 - 2br^2\varepsilon^2 G_1}{-a^2r+4r^3\varepsilon^2+r}, \tag{16}$$

$$G'_0 = \frac{ir\varepsilon(-3a^2+3+4r^2\varepsilon^2)F_0 - (a^3-a-4r^2\varepsilon^2)G_0 - 2br^2\varepsilon^2 F_1 - i(1-a)br\varepsilon G_1}{-a^2r+4r^3\varepsilon^2+r}, \tag{17}$$

$$G'_1 = i\varepsilon F_1, \quad F'_1 = i\varepsilon G_1. \tag{18}$$

From (18) follow separate equations for F_1 and G_1 : $F_1'' + \varepsilon^2 F_1 = 0, G_1'' + \varepsilon^2 G_1 = 0$; their linearly independent solutions are

$$\mu = +1, \quad F_1^+ = e^{+i\varepsilon r} \Rightarrow G_1^+ = e^{+i\varepsilon r}; \quad \mu = -1, \quad F_1^- = e^{-i\varepsilon r} \Rightarrow G_1^- = -e^{-i\varepsilon r}. \tag{19a}$$

Independent solutions may be chosen differently:

$$I, F_1^I = \cos \varepsilon r, \quad G_1^I = +i \sin \varepsilon r; \quad II, F_1^{II} = \sin \varepsilon r, \quad G_1^{II} = -i \cos \varepsilon r. \quad (19b)$$

Solutions (19a) and (19b) are related by linear transformations:

$$F_1^{II} = \sin \varepsilon r = \frac{1}{2i}(F_1^+ - F_1^-), \quad G_1^I = i \sin \varepsilon r = \frac{1}{2i}(G_1^+ - G_1^-),$$

$$F_1^I = \cos \varepsilon r = \frac{1}{2}(F_1^+ + F_1^-), \quad G_1^{II} = -i \cos \varepsilon r = \frac{1}{2}(G_1^+ + G_1^-).$$

Applying the elimination method, from (16), (17) we derive equations (we follow both variants):

$$\mu = +1, \quad -\frac{be^{ir\varepsilon}(-3(a-1)a + 2r\varepsilon(2r\varepsilon + 3i))}{-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3} -$$

$$-\frac{8ir^2\varepsilon G_0'}{-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3} + \frac{irG_0''}{\varepsilon} + \frac{iG_0((15-7a^2)r^2\varepsilon^2 + 3(a-1)^2a(a+1) + 4r^4\varepsilon^4)}{r\varepsilon(-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3)} = 0,$$

$$\frac{be^{ir\varepsilon}(3a(a+1) - 2r\varepsilon(2r\varepsilon + 3i))}{-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3} -$$

$$-\frac{8ir^2\varepsilon F_0'}{-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3} + \frac{irF_0''}{\varepsilon} + \frac{iF_0((15-7a^2)r^2\varepsilon^2 + 3(a-1)a(a+1)^2 + 4r^4\varepsilon^4)}{r\varepsilon(-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3)} = 0; \quad (20)$$

$$\mu = -1, \quad \frac{ib\varepsilon e^{-ir\varepsilon}(3(a-1)a + 2r\varepsilon(-2r\varepsilon + 3i))}{-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3} -$$

$$-\frac{8r^2\varepsilon^2 G_0}{-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3} + \frac{G_0((15-7a^2)r^2\varepsilon^2 + 3(a-1)^2a(a+1) + 4r^4\varepsilon^4)}{r(-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3)} + rG_0 = 0,$$

$$\frac{b\varepsilon e^{-ir\varepsilon}(2r\varepsilon(3 + 2ir\varepsilon) - 3ia(a+1))}{-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3} -$$

$$-\frac{8r^2\varepsilon^2 F_0}{-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3} + \frac{F_0((15-7a^2)r^2\varepsilon^2 + 3(a-1)a(a+1)^2 + 4r^4\varepsilon^4)}{r(-3a^2 + 4r^2\varepsilon^2 + 3)} + rF_0 = 0. \quad (21)$$

Equations (20), (21) permit us with the help relations

$$F_3 = \frac{2(a^2 - 1)G_0 + (a+1)(bF_1 + 4ir\varepsilon F_0) - 2ibr\varepsilon G_1}{a^2 - 4r^2\varepsilon^2 - 1}, \quad (22)$$

$$G_3 = \frac{-2(a^2 - 1)F_0 + (a-1)(bG_1 + 4ir\varepsilon G_0) + 2ibr\varepsilon F_1}{a^2 - 4r^2\varepsilon^2 - 1}; \quad F_2 = -G_0, \quad G_2 = -F_0$$

to find concomitant functions $F_2, G_2; F_3, G_3$.

To solve general solutions of nonhomogeneous equations for F_0, G_0 , we should have known particular solutions of them and general solutions of corresponding homogeneous equations. Particular solutions may be found through the use of the known gauge solutions. To this end, let us turn to gauge solutions (14), taking in mind the change in notations according to (15):

$$\bar{F}_0 = -i\varepsilon(K_1 + K_2)\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \bar{F}_1 = -\frac{b}{\sqrt{2}r}(K_1 + K_2), \quad \bar{F}_2 = \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\right)(K_1 + K_2)\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \bar{F}_3 = -\frac{a+1}{\sqrt{2}r}(K_1 + K_2),$$

$$G_0 = -i\varepsilon(K_1 - K_2)\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \bar{G}_1 = -\frac{b}{\sqrt{2}r}(K_1 - K_2), \quad \bar{G}_2 = \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\right)(K_1 - K_2)\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \bar{G}_3 = -\frac{a-1}{\sqrt{2}r}(K_1 - K_2).$$

Particular solutions should be determined as follows

$$\mu = +1, K_1 = -\frac{r\sqrt{2}}{b}e^{+i\epsilon r}, K_2 = 0; \quad \mu = +1, K_1 = 0, K_2 = -\frac{r\sqrt{2}}{b}e^{-i\epsilon r}.$$

Thus we have fixed two gauge solutions:

$$\begin{aligned} \mu = +1, \quad \bar{F}_0 = \frac{i\epsilon r}{b}e^{+i\epsilon r}, G_0 = \frac{i\epsilon r}{b}e^{+i\epsilon r}, \bar{F}_1 = e^{+i\epsilon r}, \bar{G}_1 = e^{+i\epsilon r}, \\ \bar{F}_2 = -\left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\right)\frac{r}{b}e^{+i\epsilon r}, \bar{G}_2 = -\left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\right)\frac{r}{b}e^{+i\epsilon r}, \bar{F}_3 = \frac{a+1}{b}e^{+i\epsilon r}, \bar{G}_3 = \frac{a-1}{b}e^{+i\epsilon r}; \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \mu = -1, \quad \bar{F}_0 = \frac{i\epsilon r}{b}e^{-i\epsilon r}, G_0 = -\frac{i\epsilon r}{b}e^{-i\epsilon r}, \bar{F}_1 = e^{-i\epsilon r}, \bar{G}_1 = -e^{-i\epsilon r}, \\ \bar{F}_2 = -\left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\right)\frac{r}{b}e^{-i\epsilon r}, \bar{G}_2 = \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\right)\frac{r}{b}e^{-i\epsilon r}, \bar{F}_3 = \frac{a+1}{b}e^{-i\epsilon r}, \bar{G}_3 = -\frac{a-1}{b}e^{-i\epsilon r}. \end{aligned} \quad (24)$$

By direct calculation we can verify that the functions F_0, G_0 from (23) and (24) indeed provide us with exact solutions of equations (20) and (21). Results are the same when applying solutions (19b). It should be emphasized that the doubling $\mu = +1$ and $\mu = -1$ (as well as I and II) refers to existence of linearly independent solutions of the 2nd order equation, but not to the degrees of freedom of the spin 3/2 particle. This method provides us with two solutions with opposite parities which do not contain gauge constituents.

Solving the homogeneous equations. Let us consider homogeneous equations from (21), (22):

$$\begin{aligned} \mu = +1, \quad G_0'' - \frac{8r\epsilon^2}{(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}G_0' + \frac{(15 - 7a^2)r^2\epsilon^2 + 3(a-1)^2a(a+1) + 4r^4\epsilon^4}{r^2(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}G_0 = 0, \\ F_0'' - \frac{8r\epsilon^2}{(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}F_0' + \frac{(15 - 7a^2)r^2\epsilon^2 + 3(a-1)a(a+1)^2 + 4r^4\epsilon^4}{r^2(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}F_0 = 0; \\ \mu = -1, \quad G_0'' - \frac{8r\epsilon^2}{(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}G_0' + \frac{(15 - 7a^2)r^2\epsilon^2 + 3(a-1)^2a(a+1) + 4r^4\epsilon^4}{r^2(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}G_0 = 0, \\ F_0'' - \frac{8r\epsilon^2}{(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}F_0' + \frac{(15 - 7a^2)r^2\epsilon^2 + 3(a-1)a(a+1)^2 + 4r^4\epsilon^4}{r^2(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}F_0 = 0. \end{aligned}$$

All four equations contain one the same 2nd order operator, so it suffices to study only one equation:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} - \frac{8r\epsilon^2}{(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}\frac{df}{dr} + \frac{(15 - 7a^2)r^2\epsilon^2 + 3(a-1)a(a+1)^2 + 4r^4\epsilon^4}{r^2(-3a^2 + 4r^2\epsilon^2 + 3)}f = 0;$$

note identities $a^2 - 1 = b^2$, $(a - 1)a(a + 1)^2 = b^2a(a + 1)$, $15 - 7a^2 = 8 + 7 - 7a^2 = 8 - 7b^2$.

It is convenient to use dimensionless variable $\epsilon r = x$, so we get

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{8x}{(4x^2 - 3b^2)}\frac{df}{dx} + \frac{4x^4 + (8 - 7b^2)x^2 + 3b^2a(a + 1)}{x^2(4x^2 - 3b^2)}f = 0.$$

The equation under consideration has three regular points and one irregular $x = \infty$ of the rank 2. Solutions are searched in the form $f(x) = x^A e^{Bx} F(x)$. For function $F(x)$ we get the equation

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F}{dx^2} + \left(2B + \frac{2A}{x} - \frac{8x}{4x^2 - 3b^2}\right)\frac{dF}{dx} + \\ + \left[B^2 + 1 + \frac{2AB}{x} + \frac{A(A-1) - a(a+1)}{x^2} + \frac{-8Bx - 8A + 4a(a+1) - 4b^2 + 8}{4x^2 - 3b^2}\right]F = 0. \end{aligned}$$

At the choice $A = -a, a + 1$, $B = \pm i$, the above equation simplifies

$$\frac{d^2 F}{dx^2} + \left(2B + \frac{2A}{x} - \frac{8x}{4x^2 - 3b^2} \right) \frac{dF}{dx} + \left[\frac{2AB}{x} + \frac{-8Bx - 8A + 4a(a+1) - 4b^2 + 8}{4x^2 - 3b^2} \right] F = 0.$$

Functions $F(x)$ are constructed as power series with the 4-terms recurrent relations, convergence of the relevant series is studied: $R_{\text{conv}} = \sqrt{3}b / 2, \infty$.

Conclusions. The system of equations for the massless spin 3/2 field has been studied in the spherical coordinates of Minkowski space. General structure of the spherical gauge solutions is specified, and it is demonstrated that the gauge radial functions satisfy the derived system of 8 equations. It is proved that the general system reduces to two couples of independent 2nd order and nonhomogeneous differential equations, their particular solutions may be found with the use of the gauge solutions. The corresponding homogeneous equations turn out to have one the same form, and have three regular singularities and one irregular of the rank 2. Frobenius types solutions for this equation have been constructed. Six remaining radial functions may be straightforwardly found though the use of the simple algebraic relations. This method provides us with two solutions with opposite parities which do not contain gauge constituents.

References

1. Fierz M. Über die relativistische theorie Kraftfreier Teilchenmitbeliebigem Spin. *Helvetica Physica Acta*, 1939, vol. 12, pp. 3–37.
2. Pauli W. Übere Lativistische Feldgleichungen von Teilchenmitbeliebigem Spin im elektromagnetischen Feld. *Helvetica Physica Acta*, 1939, vol. 12, pp. 297–300.
3. Rarita W., Schwinger J. S. On a theory of particles with half-integral spin. *Physical Review*, 1941, vol. 60, no. 1, pp. 61–64.
4. Bhabha H. J. Relativistic wave equations for elementary particles. *Reviews of Modern Physics*, 1945, vol. 17, no. 2–3, pp. 200–216. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.17.200>
5. Bhabha H. J. The theory of the elementary particles. *Reports on Progress in Physics*, 1944, vol. 10, no. 1, pp. 253–271. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/10/1/310>
6. Gelfand I. M., Yaglom A. M. General relativistically invariant equations and infinite-dimensional representations of the Lorentz group. *Zhurnal Eksperimentalnoy i Teoreticheskoy Fiziki = Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1948, vol. 18, no. 8, pp. 703–733 (in Russian).
7. Fedorov F. I. Generalized relativistic wave equations. *Doklady Akademii nauk SSSR = Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, 1952, vol. 82, no. 1, pp. 37–40 (in Russian).
8. Petras M. A note to Bhabha's equation for a particle with maximum spin 3/2. *Czechoslovak Journal of Physics*, 1955, vol. 5, no. 3, pp. 418–419. <https://doi.org/10.1007/bf01704852>
9. Johnson k., Sudarshan E. C. G. Inconsistency of the local field theory of charged spin 3/2 particles. *Annals of Physics*, 1961, vol. 13, no. 1, pp. 126–145. [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(61\)90030-6](https://doi.org/10.1016/0003-4916(61)90030-6)
10. Bender C. M., McCoy B. M. Peculiarities of a free massless spin 3/2 field theory. *Physical Review*, 1966, vol. 148, no. 4, pp. 1375–1380. <https://doi.org/10.1103/physrev.148.1375>
11. Hagen C. R., Singh L. P. S. Search for consistent interactions of the Rarita–Schwinger field. *Physical Review D*, 1982, vol. 26, no. 2, pp. 393–398. <https://doi.org/10.1103/physrevd.26.393>
12. Baisya H. L. On the Rarita–Schwinger equation for the vector-spinor field. *Nuclear Physics B*, 1971, vol. 29, no. 1, pp. 104–124. [https://doi.org/10.1016/0550-3213\(71\)90213-6](https://doi.org/10.1016/0550-3213(71)90213-6)
13. Loide R. K. Equations for a vector-bispinor. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 1984, vol. 17, no. 12, pp. 2535–2550. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/17/12/024>
14. Capri A. Z., Kobes R. L. Further problems in spin 3/2 field theories. *Physical Review D*, 1980, vol. 22, no. 8, pp. 1967–1978. <https://doi.org/10.1103/physrevd.22.1967>
15. Darkhosh T. Is there a solution to the Rarita–Schwinger wave equation in the presence of an external electromagnetic field? *Physical Review D*, 1985, vol. 32, no. 12, pp. 3251–3255. <https://doi.org/10.1103/physrevd.32.3251>
16. Deser S., Waldron A., Pascualutsa V. Massive spin 3/2 electrodynamics. *Physical Review D*, 2000, vol. 62, no. 10, art. 105031. <https://doi.org/10.1103/physrevd.62.105031>
17. Napsuciale M., Kirchbach M., Rodriguez S. Spin 3/2 beyond Rarita–Schwinger framework. *European Physical Journal A*, 2006, vol. 29, no. 3, pp. 289–306. <https://doi.org/10.1140/epja/i2005-10315-8>
18. Kisel V. V., Ovsyuk E. M., Balan V., Veko O. V., Red'kov V. M. *Elementary particles with internal structure in external field, in 2 vol.* New York, 2018.
19. Ivashkevich A. V., Ovsyuk E. M., Red'kov V. M. Zero mass field with the spin 3/2: solutions of the wave equation and the helicity operator. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings*

of the National Academy of Sciences of Belarus. *Physics and Mathematics series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 338–354 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2019-55-3-338-354>

20. Ivashkevich A. V., Ovsyuk E. M., Kisel V. V., Red'kov V. M. Spherical solutions of the wave equation for a spin 3/2 particle. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 3, pp. 282–290 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-282-290>

21. Red'kov V. M. *Tetrad formalism, spherical symmetry and Schrodinger's basis*. Minsk, 2011. 339 p.

Information about the authors

Ivashkevich Alina V. – Postgraduate student. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivashkevich.alina@yandex.by.

Ovsyuk Elena M. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant professor, Head of the Department. Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin (28, Studencheskaya Str., 247760, Mozyr, Republic of Belarus). E-mail: e.ovsiyuk@mail.ru.

Kisel Vasily V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant professor. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vasiliy_bspu@mail.ru.

Red'kov Viktor M. – Ph. D. (Physics and Mathematics). Chief researcher. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.redkov@ifanbel.bas-net.by.

Информация об авторах

Ивашкевич Алина Валентиновна – аспирант. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivashkevich.alina@yandex.by.

Овсюк Елена Михайловна – канд. физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой. Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина (ул. Студенческая, 28, 247760, Мозырь, Республика Беларусь). E-mail: e.ovsiyuk@mail.ru.

Кисель Василий Васильевич – канд. физ.-мат. наук, доцент. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vasiliy_bspu@mail.ru.

Редьков Виктор Михайлович – д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: redkov@ifanbel.bas-net.by.

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 615.281:577.1; 616-097.3; 57:007
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-680-691>

Поступило в редакцию 14.07.2021
Received 14.07.2021

**А. М. Андрианов¹, А. М. Юшкевич², И. П. Боско², А. Д. Карпенко²,
Ю. В. Корноушенко¹, К. В. Фурс², член-корреспондент А. В. Тузиков²**

¹*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

²*Объединенный институт проблем информатики Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**КЛИК-ХИМИЯ И МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
В КОМПЬЮТЕРНОМ ДИЗАЙНЕ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ
ИНГИБИТОРОВ ВИЧ-1**

Аннотация. С помощью комплексного подхода, включающего методологию клик-химии, молекулярный докинг, квантовую механику и молекулярную динамику, осуществлен компьютерный дизайн потенциальных ингибиторов ВИЧ-1, способных блокировать мембрано-проксимальную внешнюю область (MPER, Membrane-Proximal External Region) белка gp41, играющую важную роль в процессе слияния мембран вируса и клетки хозяина. Методами молекулярного моделирования выполнена оценка эффективности связывания сконструированных соединений с пептидом MPER ВИЧ-1, в результате которой идентифицированы девять химических соединений, характеризующихся высокой аффинностью связывания с этим функционально важным участком оболочки вируса. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования этих соединений в работах по созданию новых противовирусных препаратов – ингибиторов слияния ВИЧ, блокирующих ранние стадии развития ВИЧ инфекции.

Ключевые слова: ВИЧ-1, белок gp41, мембрано-проксимальная внешняя область, ингибиторы слияния ВИЧ, клик-химия, молекулярное моделирование, противовирусные препараты

Для цитирования. Клик-химия и методы молекулярного моделирования в компьютерном дизайне и идентификации потенциальных ингибиторов ВИЧ-1 / А. М. Андрианов [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 680–691. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-680-691>

**Alexander M. Andrianov¹, Artsemi M. Yushkevich², Ivan P. Bosko², Anna D. Karpenko², Yuri V. Kornoushenko¹,
Konstantin V. Furs², Corresponding Member Alexander V. Tuzikov²**

¹*Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**CLICK CHEMISTRY AND MOLECULAR MODELING METHODS IN COMPUTER-AIDED DESIGN
AND IDENTIFICATION OF POTENTIAL HIV-1 INHIBITORS**

Abstract. An integrated approach including the click chemistry methodology, molecular docking, quantum mechanics, and molecular dynamics was used to perform the computer-aided design of potential HIV-1 inhibitors able to block the membrane-proximal external region (MPER) of HIV-1 gp41 that plays an important role in the fusion of the viral and host cell membranes. Evaluation of the binding efficiency of the designed compounds to the HIV-1 MPER peptide was performed using the methods of molecular modeling, resulting in nine chemical compounds that exhibit the high-affinity binding to this functionally important site of the trimeric “spike” of the viral envelope. The data obtained indicate that the identified compounds are promising for the development of novel antiviral drugs, HIV fusion inhibitors blocking the early stages of HIV infection.

Keywords: HIV-1, gp41 protein, Membrane-Proximal External Region, HIV fusion inhibitors, molecular modeling, antiviral drugs

For citation. Andrianov A. M., Yushkevich A. M., Bosko I. P., Karpenko A. D., Kornoushenko Yu. V., Furs K. V., Tuzikov A. V. Click chemistry and molecular modeling methods in computer-aided design and identification of potential HIV-1 inhibitors. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 680–691 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-680-691>

Введение. Несмотря на то что вирус иммунодефицита человека типа 1 (ВИЧ-1) в настоящее время является одним из наиболее изученных вирусов, эффективные лекарства для профилактики и терапии ВИЧ-инфекции до сих пор не созданы [1]. С начала эпидемии СПИДа более 75 млн человек были инфицированы ВИЧ-1 и около половины из них уже умерли [1]. На сегодняшний день разработка универсальной профилактической анти-ВИЧ вакцины представляет собой единственный способ для предотвращения распространения пандемии СПИДа [2]. Однако ВИЧ-1 использует многочисленные механизмы, которые обеспечивают защиту вируса от иммунной атаки, что создает значительные препятствия на пути решения проблемы [2; 3].

До 1996 года в практической медицине использовали несколько вариантов антиретровирусной терапии, стратегия которой заключалась в профилактике оппортунистических заболеваний. Лечение ВИЧ-инфекции достигло значительного прогресса в середине 1990-х годов благодаря созданию ингибиторов обратной транскриптазы и протеазы, а также разработке различных эффективных схем лечения [4; 5]. В начале 1990-х годов антиретровирусные препараты, такие как зидовудин, диданозин, зальцитабин и др., назначались в режиме монотерапии ВИЧ-1, а с 1996 года стандартным методом лечения стало применение лекарственного «коктейля», представляющего различные комбинации антиретровирусных препаратов [4; 5]. Большинство из применяемых в антиретровирусной терапии препаратов взаимодействуют с вирусными ферментами – обратной транскриптазой и протеазой. Однако они не могут предотвращать проникновение вируса в клетку-мишень, что повышает внимание к ингибиторам проникновения/слияния ВИЧ-1, которые способны вмешиваться в ранние стадии жизненного цикла вируса путем блокирования процессов адсорбции и слияния мембран [4; 5]. К преимуществам этих соединений можно отнести создание ими препятствия проникновению вируса в новые целевые клетки, уменьшение числа латентных резервуаров ВИЧ, возможность совместного использования с другими агентами, замедление общей скорости внедрения ВИЧ, что делает вирус более чувствительным к другим ингибиторам. В последние годы было разработано и протестировано большое число ингибиторов ВИЧ-1 с различными механизмами действия, но только два из них – антагонист корцептора CCR5 маравирик и ингибитор слияния ВИЧ-1 энфувиртид – были одобрены для клинического использования [6; 7]. Однако недостатки этих препаратов значительно ограничивают их применение в антиретровирусной терапии. Поскольку маравирик взаимодействует с корцептором CCR5 клетки-мишени, а не с молекулярной мишенью, этот препарат не используется в стандартных режимах лечения и применяется только для терапии пациентов, инфицированных CCR5-тропными штаммами ВИЧ-1 [4–6]. Основными недостатками лечения энфувиртидом, который связывается с белком gp41 и предотвращает слияние мембран вируса и клетки хозяина, является необходимость двукратного ежедневного внутримышечного введения и его высокая стоимость [4; 5; 7]. Кроме того, клиническое применение энфувертида ограничено его относительно низкой активностью, низким генетическим барьером лекарственной устойчивости и коротким периодом полувыведения.

Таким образом, анализ данных литературы свидетельствует о необходимости поиска новых ингибиторов проникновения/слияния ВИЧ с широкой вирусной нейтрализацией и приемлемыми фармакокинетическими и токсикологическими параметрами. В настоящее время в качестве перспективных мишеней для разработки молекул с требуемыми свойствами рассматриваются четыре функционально консервативные области оболочки ВИЧ-1, формирующие эпитопы для связывания нейтрализующих анти-ВИЧ антител широкого спектра действия. Эти области включают сайт связывания для клеточного рецептора CD4, домены V1/V2 и V3 белка gp120, проксимальную внешнюю область мембраны трансмембранного белка gp41 и gp120/gp41 интерфейс [3; 8]. Одним из участков, критически важных для слияния мембран вируса и клетки-мишени, является мембрано-проксимальная внешняя область MPER (Membrane-Proximal External Region) белка gp41, блокирование которой может привести к нейтрализации вирионов ВИЧ-1, циркулирующих в разных регионах мира [9]. В частности, одно из самых эффективных антител к ВИЧ-1 – моноклональное антитело (МКА) 10E8 – нейтрализует около 98 % вирусных частиц из разных подтипов вируса путем специфического связывания с пептидом MPER белка gp41 [9]. Однако в настоящее время нет лицензированных противовирусных средств, ингиби-

рующих эту область белка gp41 и, поэтому, работы по их созданию имеют большое научное и практическое значение.

Цель исследования – с помощью комплексного подхода, включающего методологию клик-химии [10], молекулярный докинг, квантовую механику и молекулярную динамику, осуществить компьютерный дизайн потенциальных ингибиторов ВИЧ-1, способных блокировать пептид MPER белка gp41. Идентифицировать молекулы, перспективные для создания новых эффективных анти-ВИЧ препаратов, терапевтическое действие которых основано на ингибировании процесса слияния мембран вируса и клетки-мишени.

Для достижения поставленной цели были проведены исследования, включающие следующие этапы:

1. В рамках концепции клик-химии [10] осуществлен *in silico* дизайн низкомолекулярных химических соединений, содержащих ароматические системы – элемент структуры, способный обеспечить специфические π - π -взаимодействия с насыщенным ароматическими остатками пептидом MPER белка gp41.

2. С помощью молекулярного докинга построены структурные комплексы сконструированных соединений с пептидом MPER белка gp41 и выполнена их энергетическая оптимизация методами квантовой химии.

3. Выполнены молекулярно-динамические (МД) расчеты комплексов лиганд/gp41 и рассчитаны свободные энергии их образования.

4. Проведена оценка эффективности связывания сконструированных соединений с пептидом MPER в терминах значений свободной энергии Гиббса, на основе которой осуществлен отбор молекул, перспективных для синтеза и тестирования на противовирусную активность.

В результате выполненных исследований идентифицированы соединения-лидеры, эффективно взаимодействующие с пептидом MPER белка gp41, который образует консервативный эпитоп для связывания ряда нейтрализующих антител широкого спектра действия, включая МКА 10E8 [10].

Материалы и методы исследования. Для конструирования потенциальных лигандов белка gp41 использовали методологию клик-химии, позволяющую сгенерировать наиболее вероятные структуры кандидатов биологически активных соединений и существенно ускорить процесс создания новых лекарственных препаратов [10]. Для решения этой задачи с помощью программы DataWarrior (<http://www.openmolecules.org/help/basics.html>) были созданы две молекулярные библиотеки. Одна из этих библиотек (библиотека 1) включала отобранные из базы данных Zinc15 (<http://zinc.docking.org>) небольшие молекулы (молекулярная масса <250 Да) с азидной или алкиновой группами и ароматическими фрагментами, а вторая (библиотека 2) – все низкомолекулярные соединения (молекулярная массой <250 Да), имеющие азидную или алкиновую группы. На следующем этапе соединения из сформированных библиотек были использованы в качестве исходных реагентов для моделирования клик-реакции азид-алкинового циклоприсоединения с помощью программы AutoClickChem (<http://sourceforge.net/projects/autoclickchem/>), которая рассматривала все возможные комбинации молекул из библиотек 1 и 2. В результате была сформирована молекулярная база данных, включавшая более 1 миллиона химерных молекул, в которой 86 960 соединений удовлетворяли «правилу пяти» Липинского [11]. Затем эти соединения были подвергнуты процедуре «фильтрации» для удаления молекул, содержащих потенциально канцерогенные функциональные группы (<http://toxtree.sourceforge.net/>) и не удовлетворяющих набору правил, используемых для идентификации соединений, которые могут препятствовать проведению биомедицинских испытаний, что позволяет исключить их из наборов для скрининга (<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm301008n>). С помощью этой процедуры были отобраны 28 969 соединений. Оценку потенциальной ингибирующей активности этих соединений проводили методами молекулярного докинга.

Молекулярный докинг выполняли с помощью программы QuickVina 2 (<https://qvina.github.io>) с учетом конформационной подвижности лиганда. Структуру пептида MPER белка gp41 выделяли из его комплекса с Fab-фрагментом МКА 10E8 [9] (код 4G6F в Банке данных белков; <http://www.rcsb.org/pdb/>). Атомы водорода добавляли к структуре белка gp41 с использованием про-

граммного пакета AutoDockTools (<http://autodock.scripps.edu/resources/adt>). Ячейка для докинга с параметрами $\Delta X = 13 \text{ \AA}$, $\Delta Y = 17 \text{ \AA}$, $\Delta Z = 17 \text{ \AA}$ и центром при $X = 49 \text{ \AA}$, $Y = 10 \text{ \AA}$, $Z = -6 \text{ \AA}$ включала «шарнирную» область эктодомена белка gp41, которая обеспечивает конформационную подвижность пептида MPER, необходимую для проявления им функциональной активности в процессе слияния мембран [9]. Параметр, характеризующий полноту поиска (охват конформационного пространства), был задан равным 50 (<https://qvina.github.io>).

После проведения докинга комплексы лиганд/gp41 анализировали с помощью оценочной функции RF-Score-VS (<https://www.nature.com/articles/srep46710>), предназначенной для предсказания на основе данных молекулярного докинга биологически активных молекул. При использовании порогового значения константы диссоциации комплексов $K_d = 1,0 \text{ мкМ}$, рекомендованного разработчиками оценочной функции RF-Score-VS (<https://www.nature.com/articles/srep46710>), были отобраны 24 825 соединений и соответствующих им комплексов. Для ранжирования этих комплексов по величине энергии связывания с пептидом MPER использовали две оценочные функции – Vina (<https://qvina.github.io>) и RF-Score-4 (<https://pjballester.wordpress.com/software/>). Для каждой оценочной функции выбирали 30 лучших решений докинга, что позволило идентифицировать 58 соединений, комплексы которых с пептидом MPER анализировали методами молекулярной динамики.

Молекулярную динамику комплексов лиганд/gp41 проводили с помощью программного пакета Amber18 в силовых полях ff14SB (пептид MPER) и GAFF (лиганды) (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>). Для задания парциальных зарядов атомов использовали модуль Antechamber программного пакета AmberTools18 (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>). Атомы водорода добавляли с помощью программы tleap AmberTools18 (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>). Комплексы помещали в кубическую коробку, заполняли растворителем (модель воды TIP3P; <https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>) и добавляли ионы Na^+ и Cl^- до значения ионной силы, равного 0,10 М. Систему минимизировали методами наискорейшего спуска (500 шагов) и сопряженных градиентов (500 шагов), нагревали от 0 до 300 К в течение 50 пс в рамках статистического ансамбля NVT и термостата Ланжевена, а затем уравнивали в течение 50 пс и при давлении 1,0 атм (ансамбль NPT, баростат Берендсена). На заключительном шаге систему уравнивали в течение 0,5 нс при постоянном объеме и проводили молекулярную динамику в изобарно-изотермических условиях при температуре 300 К и давлении 1 атм. Молекулярная динамика включала три последовательных этапа, на которых выполняли МД расчеты длительностью 10 нс (этап 1), 50 нс (этап 2) и 100 нс (этап 3). На этапе 1 генерировали траектории 58 комплексов, идентифицированных с помощью оценочных функций Vina (<https://qvina.github.io>) и RF-Score-4 (<https://pjballester.wordpress.com/software/>). Для отбора наиболее перспективных комплексов, подлежащих анализу на втором и третьем этапах МД расчетов, методом MM/GBSA [12] рассчитывали значения энтальпийных составляющих ΔH свободной энергии их образования, соответствующих им стандартных отклонений, стандартных ошибок среднего и доверительных интервалов (CI, Confidence Interval) с верхним пределом 95 %. Полученные данные анализировали с помощью следующей процедуры: а) к наименьшему значению энтальпии связывания ΔH_{\min} прибавляли погрешность метода MM/GBSA, составляющую $\approx 2,9$ ккал/моль [12]; б) комплексы i , удовлетворяющие условию $\Delta H_i \leq \Delta H_{\min} + 2,9$ ккал/моль, включали в группу, в которой комплекс j имел наибольшее значение энтальпии ΔH_{\max} ; в) в группу включали также комплексы, которые удовлетворяли условию $\Delta H_i - (\text{CI})_i \leq \Delta H_{\max} + (\text{CI})_{\max}$. В результате формирования групп перспективных соединений для этапа 2 МД расчетов были отобраны 22 лучших комплекса, а для этапа 3 – 14 комплексов, для которых генерировали МД траектории длительностью 100 нс. После расчета свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔH и ΔS – соответственно энтальпийная и энтропийная компоненты свободной энергии; T – абсолютная температура, равная 300 К) с помощью приведенной выше процедуры были отобраны девять соединений – наиболее вероятных ингибиторов слияния ВИЧ-1, способных блокировать пептид MPER белка gp41. Интегрирование уравнений движения Ньютона осуществляли с помощью алгоритма «leap-frog» (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>) с шагом интегрирования 2,0 фс. Для фиксации длин связей, в образовании которых участвуют атомы водорода, применяли алгоритм SHAKE (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>).

org/doc12/Amber18.pdf). Максимальное расстояние, на котором учитывали электростатические взаимодействия, задавали равным 8,0 Å. Для расчета энергии электростатических взаимодействий использовали метод Эвальда (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>).

Статические модели девяти структурных комплексов, отобранных на основе данных молекулярной динамики, оптимизировали с помощью полуэмпирического квантово-химического метода PM7 (<http://openmopac.net>), позволяющего существенно улучшить точность предсказания ориентации лиганда в активном центре белка [13]. Квантово-химические расчеты выполняли в программном пакете MOPAC2016 (<http://openmopac.net>) с неявной моделью растворителя в рамках приближения COSMO (COnductor-like Screening MOdel) при значении диэлектрической проницаемости, равном 78,4. При подготовке к оптимизации в структурах комплексов восстанавливали атомы водорода и оптимизировали их геометрию методом PM7 при фиксации координат тяжелых атомов. Для ускорения вычислений использовали метод локализованных орбиталей в форме алгоритма линейного масштабирования SCF MOZYME (<http://openmopac.net>). Градиент энергии, при котором завершается процесс оптимизации, задавали равным 5 ккал/моль/Å.

Межмолекулярные взаимодействия в статических моделях комплексов лиганд/grp41 идентифицировали с помощью программы BINANA (<http://nbc.ucs.d.edu/data/sw/hosted/binana/>). Трехмерные структуры комплексов визуализировали средствами программы PyMol (<https://pymol.org/2/>). Величины энергии связывания рассчитывали с использованием классической оценочной функции Vina (<https://qvina.github.io>), а затем проводили их переоценку оценочными функциями машинного обучения RF-Score-4 (<https://pjballester.wordpress.com/software/>) и NNScore 2.0 (<https://git.durrantlab.pitt.edu/jdurrant/nnscore2>).

Средние значения энергии связывания для динамических моделей комплексов лиганд/grp41 рассчитывали с помощью метода MM/GBSA в программном пакете AMBER 18 (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>). При оценке свободной энергии первые 20 нс МД моделирования отводили на релаксацию системы и не учитывали в расчетах. Энергию связывания вычисляли для 400 точек МД траектории, разделенных во времени интервалом 0,2 нс. Для расчета полярной составляющей энергии сольватации использовали континуальную модель растворителя Пуассона–Больцмана с ионной силой 0,10 М. Неполярные компоненты свободной энергии гидратации вычисляли на основе расчетов площади поверхности, доступной растворителю (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>). Энтропийную компоненту свободной энергии Гиббса рассчитывали с использованием программного модуля Nmode (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>). Анализ МД траекторий выполняли с помощью программного модуля CPPTRAJ пакета AmberTools 18 (<https://ambermd.org/doc12/Amber18.pdf>).

В качестве позитивного контроля на заключительном этапе МД расчетов использовали структуру комплекса Fab-фрагмента антитела 10E8 с пептидом MPER в кристалле (код 4G6F в Банке данных белков) [9].

Результаты и их обсуждение. Как было отмечено выше, анализ полученных данных позволил идентифицировать девять соединений-лидеров, демонстрирующих высокую эффективность связывания с пептидом MPER белка grp41 ВИЧ-1. На рис. 1 представлены химические структуры этих соединений, а в табл. 1 приведены их физико-химические параметры, определяющие такие важные свойства лекарственного средства, как адсорбция, распределение, метаболизм и выведение.

Исследование структурных комплексов лиганд/grp41 (рис. 2) показывает (табл. 2), что для них характерно наличие специфических π - π взаимодействий между π -сопряженными системами лигандов и молекулы-мишени. При этом во всех рассматриваемых комплексах ароматические кольца лигандов образуют π - и/или T-стэкинг с боковыми цепями консервативных остатков Trp-670, Trp-672 и Trp-678 белка grp41 (табл. 2). Существенный вклад в энергетическую стабилизацию структурных комплексов вносят ван-дер-ваальсовы взаимодействия (табл. 2), образующие широкую сеть межмолекулярных контактов, суммарное число которых варьирует от 40 (соединение VII) до 71 (соединение VI). Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что все анализируемые соединения участвуют в ван-дер-ваальсовых взаимодействиях с консервативными остатками Trp-666, Trp-670 и Trp-672 (табл. 2, рис. 2). Полученные результаты представляют интерес в связи с тем, что именно эти остатки триптофана играют важную роль в процессе

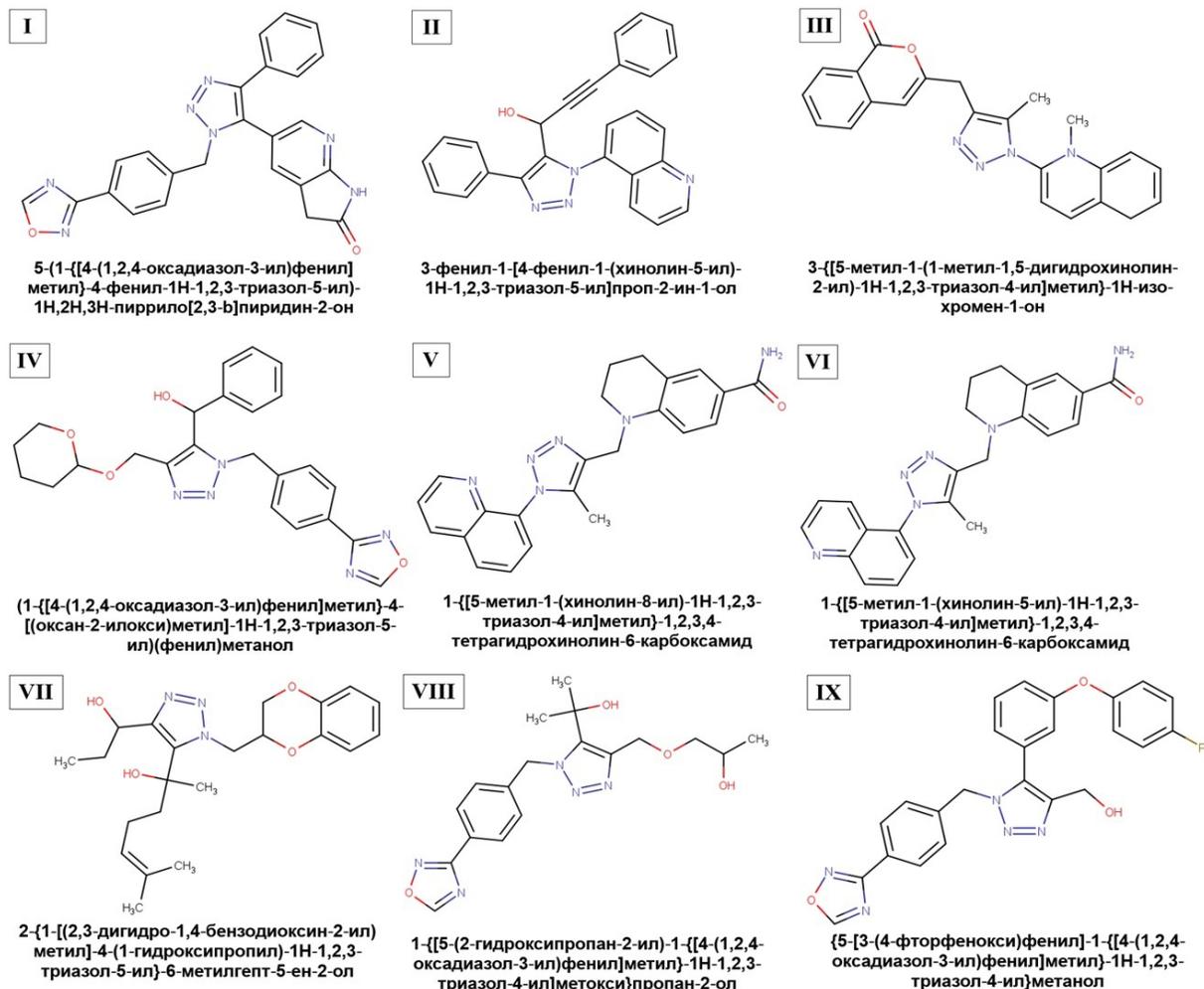


Рис. 1. Химические структуры идентифицированных соединений. Приведены названия соединений согласно систематической номенклатуре ИЮПАК

Fig. 1. Chemical structures of the identified compounds. The names of the compounds are given according to the IUPAC systematic nomenclature

Т а б л и ц а 1. Физико-химические параметры идентифицированных соединений – потенциальных ингибиторов слияния ВИЧ-1

Table 1. Physicochemical parameters of the identified compounds presenting potential HIV-1 fusion inhibitors

Лиганд Ligand	Химическая формула Chemical formula	Молекулярная масса (Да) Molecular mass (Da)	LogP	Число доноров водородной связи Number of H-bond donors	Число акцепторов водородной связи Number of H-bond acceptors
I	C ₂₄ H ₁₇ N ₇ O ₂	435,44	2,90	1	7
II	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O	402,45	4,10	1	4
III	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₂	384,43	3,55	0	4
IV	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₄	447,49	2,80	1	8
V	C ₂₃ H ₂₂ N ₆ O	398,46	2,68	1	4
VI	C ₂₃ H ₂₂ N ₆ O	398,46	2,74	1	4
VII	C ₂₂ H ₃₁ N ₃ O ₄	401,50	2,91	2	6
VIII	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₄	373,41	1,45	2	8
IX	C ₂₄ H ₁₈ FN ₅ O ₃	443,43	3,76	1	8

П р и м е ч а н и я: приведенные данные получены с помощью веб-сервера SwissADME (<http://www.swissadme.ch>); LogP – липофильность соединения.

N o t e s: the data shown were obtained using the SwissADME web tool (<http://www.swissadme.ch>); LogP – compound lipophilicity.

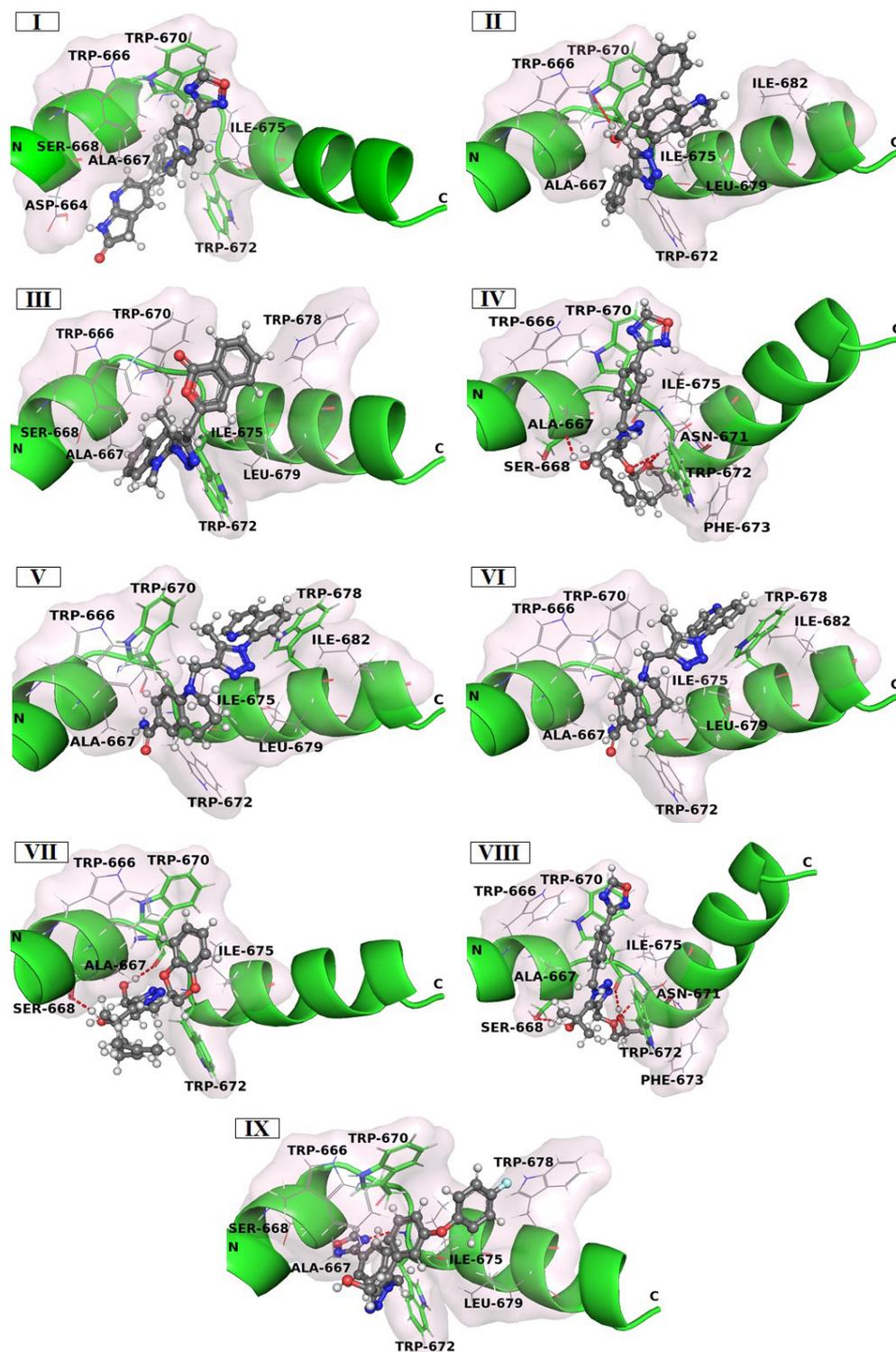


Рис. 2. Интерфейсы структурных комплексов соединений I–IX с пептидом MPER белка gp41 ВИЧ-1. Соединения изображены с использованием модели «шарик–палочка–шарик». Приведены аминокислотные остатки пептида MPER, участвующие в межмолекулярных взаимодействиях с лигандами (табл. 2). Водородные связи показаны пунктирными линиями. Нумерация остатков пептида MPER соответствует их позициям в аминокислотной последовательности белка gp41

Fig. 2. Interfaces of the structural complexes of compounds I–IX with the MPER peptide of the HIV-1 gp41 protein. Compounds are depicted using the ball–stick–ball model. The amino acid residues of the MPER peptide involved in intermolecular interactions with the ligands are given (Table 2). Hydrogen bonds are shown with dashed lines. The numbering of the MPER peptide residues corresponds to their positions in the gp41 amino acid sequence

Т а б л и ц а 2. Межмолекулярные взаимодействия, реализующиеся в структурных комплексах идентифицированных соединений с пептидом MPER белка gp41 ВИЧ-1

T a b l e 2. Intermolecular interactions appearing in the structural complexes of the identified compounds with the MPER peptide of the HIV-1 gp41 protein

Соединение Compound	π - π взаимодействия ¹ π - π interactions ¹	Ван-дер-ваальсовы контакты ² Van der Waals contacts ²	Водородные связи ³ Hydrogen bonds ³
I	W670 (π) W672 (T) W670 (T)	A667(11), W672(6), S668(5), D664(1), I675(6), W666(7), W670(11)	–
II	W670 (π)	I675(12), L679(6), I682(1), W666(10), A667(11), W672(12), W670(15)	OH...**N[W670]
III	W672 (T)	I675(13), W666(2), A667(9), W670(7), W672(9), S668(2), W678(2), L679(2)	–
IV	W672 (π) W670 (T) W672 (T) W670 (катион- π -взаимодействие)	W666(5), A667(10), S668(1), W670(12), N671(2), W672(16), F673(3), I675(8)	OH...**N[S668] O...*HN[W672]
V	W678 (π) W670 (T)	I675(15), W670(10), W678(25), I682(1), W666(3), A667(9), W672(4), L679(2)	–
VI	W678 (π)	I675(14), W670(11), W678(26), I682(1), W666(4), A667(9), W672(4), L679(2)	–
VII	W672 (T) W670 (T)	A667(7), S668(3), W672(8), I675(8), W666(5), W670(9)	OH...**O[S668] OH...*O[W670]
VIII	W672 (T) W670 (T)	A667(8), S668(4), W672(9), N671(3), F673(2), I675(8), W666(3), W670(7)	OH...**O[S668] O...*HN[W672] OH...*O[W670]
IX	W670 (T) W672 (T)	W666(10), I675(12), W670(6), A667(8), W678(1), L679(2), W672(11), S668(1)	N...*HN[W672]

П р и м е ч а н и я: ¹ – аминокислотные остатки пептида MPER белка gp41, участвующие в π - π взаимодействиях. В круглых скобках приведен тип π - π взаимодействия: π – π -стэкинг, T – T-стэкинг; ² – представлены аминокислотные остатки белка gp41, формирующие ван-дер-ваальсовы контакты с лигандами. В круглых скобках указано число контактов; ³ – первыми указаны доноры или акцепторы водородной связи, принадлежащие молекуле лиганда, а вторыми – соответствующие атомы или функциональные группы остатков белка gp41, приведенных в квадратных скобках в однобуквенном коде. Символом * отмечены атомы основной цепи белка, а символом ** – атомы боковой цепи.

N o t e s: ¹ – amino acid residues of the gp41 MPER peptide involved in π - π interactions. The type of π - π interaction is given in parentheses: π – π -stacking, T – T-stacking; ² – amino acid residues of the gp41 protein forming van der Waals contacts with the ligands are given. The number of contacts is shown in parentheses. ³ – the first are the donors or acceptors of the hydrogen bond belonging to the ligands, and the second are the corresponding atoms or functional groups of the gp41 protein residues shown in square brackets in the one-letter code. Symbol * denotes the atoms of the main protein chain, and symbol ** marks the atoms of the side protein chain.

слияния мембран: известно [14], что их замещение на аланин предотвращает проникновение вируса в клетку-мишень. Кроме π - π взаимодействий и ван-дер-ваальсовых контактов, соединения II, IV, VII, VIII и IX формируют водородные связи с остатками Trp-670 (лиганды II, VII и VIII), Trp-672 (лиганды IV, VIII и IX) и S668 (лиганды IV, VII и VIII).

Визуализация структурных комплексов, построенных методами молекулярного докинга и квантовой химии (рис. 2), показывает, что анализируемые соединения блокируют «шарнирную» область пептида MPER белка gp41 и прилегающие к ней участки N- и C-спиралей, с которыми, согласно данным рентгеноструктурного анализа [9], взаимодействует МКА 10E8. При этом остатки «шарнирной» области Trp-670 и Trp-672 представляют собой ключевые аминокислоты линейного эпитопа, используемого антителом для специфического связывания с белком gp41 [9]. Полученные данные о межмолекулярных взаимодействиях в комплексах лиганд/gp41 (табл. 2, рис. 2) позволяют предположить, что, как и в случае антитела 10E8, именно эти консервативные остатки триптофана могут быть ответственными за механизм «узнавания» лигандами пептида MPER, обеспечиваемый специфическими π - π взаимодействиями между π -сопряженными системами их ароматических колец и боковых цепей Trp-670 и Trp-672.

Таким образом, результаты молекулярного докинга показывают, что идентифицированные соединения способны к эффективным взаимодействиям с пептидом MPER, приводящим к блокаде аминокислотных остатков белка gp41, критических для слияния мембран вируса и клетки хозяина. При этом все сконструированные лиганды характеризуются близким механизмом связывания, основу которого формируют π – π -взаимодействия и ван-дер-ваальсовы контакты. Эффективность межмолекулярных взаимодействий обнаруженных соединений с пептидом MPER подтверждают низкие значения свободной энергии связывания, предсказанные с помощью оценочных функций Vina, RF-Score-4 и NNScore 2.0 (табл. 3), что указывает на их высокое родство с функционально важной областью белка gp41.

Т а б л и ц а 3. Значения свободной энергии связывания ΔG , рассчитанные для статических моделей комплексов лиганд/gp41 с помощью оценочных функций Vina, RFScore4 и NNScore 2.0

Table 3. The values of binding free energy (ΔG) calculated for the static ligand/gp41 models using scoring functions Vina, RFScore4 and NNScore 2.0

Лиганд Ligand	ΔG_{VINA} , ккал/моль ΔG_{VINA} , kcal/mol	$\Delta G_{\text{RFScore4}}$, ккал/моль $\Delta G_{\text{RFScore4}}$, kcal/mol	$\Delta G_{\text{NNScore 2.0}}$, ккал/моль $\Delta G_{\text{NNScore 2.0}}$, kcal/mol
I	–8,2	–7,97	–11,66
II	–8,3	–8,18	–10,00
III	–8,4	–7,76	–10,56
IV	–7,7	–8,27	–11,01
V	–8,2	–7,47	–9,93
VI	–8,2	–7,38	–9,85
VII	–6,4	–8,13	–9,91
VIII	–6,8	–8,11	–10,58
IX	–8,3	–8,31	–11,49

Безусловно, при анализе результатов молекулярного докинга следует иметь в виду, что этот подход к моделированию структуры комплексов белков с лигандами и к оценке энергии межмолекулярных взаимодействий использует различные приближения, которые варьируют от упрощенных форм уравнений до приближений, ограничивающих размер системы и фундаментальных приближений в уравнениях, необходимых для решения задачи. Тем не менее, данные молекулярной динамики структурных комплексов идентифицированных соединений с пептидом MPER белка gp41 в целом согласуются с выводами, сделанными на основе анализа результатов молекулярного докинга. Согласно проведенным МД расчетам, комплексы лиганд/gp41, построенные методами молекулярного докинга, энергетически стабильны на МД траекториях, о чем свидетельствуют средние значения свободной энергии их образования и соответствующие им величины стандартных отклонений (табл. 4). Низкие средние значения свободной энергии связывания, рассчитанные для динамических моделей идентифицированных соединений, связанных с пептидом MPER (табл. 4), подтверждают приведенное выше предположение, согласно которому все сконструированные соединения демонстрируют высокую аффинность связывания с белком gp41. С учетом стандартной ошибки метода MM/GBSA [12] полученные данные дают основание предположить, что соединения I–VII обнаруживают более низкие средние значения свободной энергии связывания по сравнению с антителом 10E8, использованным в расчетах в качестве позитивного контроля (рис. 3, табл. 4). При этом соответствующие величины для соединений VIII и IX близки к значению –17,27 ккал/моль, предсказанному для этого антитела с помощью идентичного вычислительного протокола (рис. 3, табл. 4).

Данные об аффинности связывания сконструированных соединений (рис. 1) с пептидом MPER белка gp41, полученные с привлечением четырех различных оценочных функций, согласуются друг с другом (табл. 3 и 4). Сравнительный анализ этих данных показывает, что комплексный подход, использованный в настоящем исследовании, позволил избежать ложноположительных результатов и корректно оценить силу межмолекулярных взаимодействий. Это предположение косвенно подтверждают данные исследования [15], в котором изучалось влияние

Таблица 4. Средние значения свободной энергии связывания $\langle \Delta G \rangle$ и соответствующие им стандартные отклонения ΔG_{STD} , рассчитанные для динамических моделей комплексов лиганд/gp41 и 10E8/gp41Table 4. The mean values of binding free energy $\langle \Delta G \rangle$ and their standard deviations ΔG_{STD} calculated for the dynamic ligand/gp41 and 10E8/gp41 models

Лиганд Ligand	$\langle \Delta H \rangle$, ккал/моль $\langle \Delta H \rangle$, kcal/mol	ΔH_{STD} , ккал/моль ΔH_{STD} , kcal/mol	$\langle T\Delta S \rangle$, ккал/моль $\langle T\Delta S \rangle$, kcal/mol	$(T\Delta S)_{\text{STD}}$, ккал/моль $(T\Delta S)_{\text{STD}}$, kcal/mol	$\langle \Delta G \rangle$, ккал/моль $\langle \Delta G \rangle$, kcal/mol	ΔG_{STD} , ккал/моль ΔG_{STD} , kcal/mol
I	-52,31	2,82	-20,81	3,21	-31,50	4,52
II	-47,99	2,90	-18,67	3,34	-29,32	4,46
III	-47,99	5,01	-18,72	3,76	-29,27	6,04
IV	-45,64	4,97	-20,60	3,28	-25,04	5,84
V	-43,76	4,20	-18,85	3,99	-24,91	5,58
VI	-46,00	2,66	-21,23	3,36	-24,77	4,14
VII	-43,32	4,14	-18,69	3,75	-24,63	5,19
VIII	-42,83	3,43	-20,70	3,34	-22,13	4,51
IX	-39,76	5,17	-18,26	3,99	-21,50	6,63
10E8	-54,63	4,96	-37,36	5,76	-17,27	6,61

Примечание: $\langle \Delta H \rangle$ и $\langle T\Delta S \rangle$ – соответственно средние значения энтальпийной и энтропийной составляющих свободной энергии; $(\Delta H)_{\text{STD}}$ и $(T\Delta S)_{\text{STD}}$ – соответствующие этим значениям стандартные отклонения.

Note: $\langle \Delta H \rangle$ and $\langle T\Delta S \rangle$ are the mean values of enthalpic and entropic components of free energy, respectively; $(\Delta H)_{\text{STD}}$ and $(T\Delta S)_{\text{STD}}$ are standard deviations from these values.

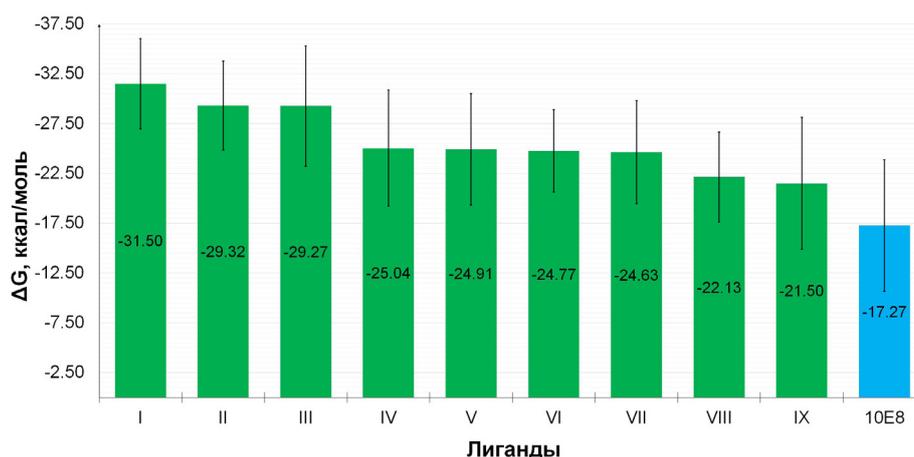


Рис. 3. Ранжирование идентифицированных соединений и МКА 10E8 по значениям свободной энергии связывания с пептидом MPER белка gp41 ВИЧ-1. Вертикальными линиями указаны стандартные отклонения от этих значений

Fig. 3. Ranking of the identified compounds and MCA 10E8 by the values of binding free energy to the MPER peptide of the HIV-1 gp41 protein. The vertical lines indicate the standard deviations from these values

комбинаций, составленных из термов нескольких оценочных функций, на точность предсказания свободной энергии связывания. Согласно этому исследованию, совместное использование оценочной функции машинного обучения NNScore 2.0 с классическими оценочными функциями может обеспечить наилучшую точность предсказания химического средства [15]. В целом эти данные обеспечивают убедительные доказательства того, что идентифицированные молекулы могут демонстрировать значения свободной энергии связывания в комплексах с пептидом MPER, более низкие или аналогичные величинам, рассчитанным для кросс-реактивного нейтрализующего антитела 10E8 (рис. 3, табл. 4).

Заключение. Данные молекулярного моделирования показывают, что соединения, сконструированные в рамках концепции клик-химии (рис. 1), могут эффективно блокировать «шарнирную» область пептида MPER путем специфических π - π -взаимодействий и многочисленных ван-дер-ваальсовых контактов с этим функционально важным участком белка gp41 ВИЧ-1 (рис. 2, табл. 2). Эффективность межмолекулярных взаимодействий в комплексах лиганд/gp41 подтвер-

ждают низкие значения свободной энергии связывания (табл. 3 и 4, рис. 3), что указывает на высокое сродство анализируемых молекул с областью белка gp41, критической для слияния мембран вируса и клетки-мишени. Соединения I–IX (рис. 1) полностью удовлетворяют «правилу пяти» Липинского (табл. 1), могут быть синтезированы с помощью клик-реакции азид-алкинового циклоприсоединения [10], которая протекает с высоким выходом, в широком спектре растворителей, в том числе в воде, является региоселективной и дает 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазолы в качестве единственных продуктов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования идентифицированных соединений в работах по созданию новых противовирусных препаратов – ингибиторов слияния ВИЧ, блокирующих ранние стадии развития ВИЧ инфекции.

Благодарности. Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект X20MC-006).

Acknowledgements. The work is supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X20MC-006).

Список использованных источников

1. Wang, H.-B. HIV vaccine research: The challenge and the way forward / H.-B. Wang, Q.-H. Mo, Z. Yang // *J. Immunol. Res.* – 2015. – Vol. 2015. – Art. 503978. <https://doi.org/10.1155/2015/503978>
2. Mann, J. K. HIV-1 vaccine immunogen design strategies / J. K. Mann, T. Ndung'u // *Virol. J.* – 2015. – Vol. 12, N 1. – Art. 3. <https://doi.org/10.1186/s12985-014-0221-0>
3. Corti, D. Broadly neutralizing antiviral antibodies / D. Corti, A. Lanzavecchia // *Annu. Rev. Immunol.* – 2013. – Vol. 31, N 1. – P. 705–742. <https://doi.org/10.1146/annurev-immunol-032712-095916>
4. Arts, E. J. HIV-1 antiretroviral drug therapy / E. J. Arts, D. J. Hazuda // *Cold Spring Harb. Perspect. Med.* – 2012. – Vol. 2, N 4. – Art. 007161. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a007161>
5. Kumari, G. Highly active antiretroviral therapy for treatment of HIV/AIDS patients: current status and future prospects and the Indian scenario / G. Kumari, R. K. Singh // *HIV and AIDS Rev.* – 2012. – Vol. 11, N 1. – P. 5–14. <https://doi.org/10.1016/j.hivar.2012.02.003>
6. MacArthur, R. D. Maraviroc: The first of a new class of antiretroviral agents / R. D. MacArthur, R. M. Novak // *Clin. Infect. Dis.* – 2008. – Vol. 47, N 2. – P. 236–241. <https://doi.org/10.1086/589289>
7. Enfuvirtide: The first therapy to inhibit the entry of HIV-1 into host CD4 lymphocytes / T. Matthews [et al.] // *Nat. Rev. Drug Discov.* – 2004. – Vol. 3, N 3. – P. 215–225. <https://doi.org/10.1038/nrd1331>
8. Kwong, P. D. The changing face of HIV vaccine research / P. D. Kwong, J. R. Mascola, G. I. Nabel // *J. Int. AIDS Soc.* – 2012. – Vol. 15, N 2. – Art. 17407. <https://doi.org/10.7448/ias.15.2.17407>
9. Broad and potent neutralization of HIV-1 by a gp41-specific human antibody / J. Huang [et al.] // *Nature.* – 2012. – Vol. 491, N 7424. – P. 406–412. <https://doi.org/10.1038/nature11544>
10. Kolb, H. C. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions / H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2001. – Vol. 40, N 11. – P. 2004–2021. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11%3C2004::aid-anie2004%3E3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11%3C2004::aid-anie2004%3E3.0.co;2-5)
11. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings / C. A. Lipinski [et al.] // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2001. – Vol. 46, N 1–3. – P. 3–26. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00129-0)
12. Genheden, S. The MM/PBSA and MM/GBSA methods to estimate ligand-binding affinities / S. Genheden, U. Ryde // *Expert Opin. Drug Discov.* – 2015. – Vol. 10, N 5. – P. 449–461. <https://doi.org/10.1517/17460441.2015.1032936>
13. Combined docking with classical force field and quantum chemical semiempirical method PM7 / A. V. Sulimov [et al.] // *Adv. Bioinformatics.* – 2017. – Vol. 2017. – P. 1–6. <https://doi.org/10.1155/2017/7167691>
14. Salzwedel, K. A conserved tryptophan-rich motif in the membrane-proximal region of the human immunodeficiency virus type 1 gp41 ectodomain is important for Env-mediated fusion and virus infectivity / K. Salzwedel, J. T. West, E. A. Hunter // *J. Virol.* – 1999. – Vol. 73, N 3. – P. 2469–2480. <https://doi.org/10.1128/jvi.73.3.2469-2480.1999>
15. Can machine learning consistently improve the scoring power of classical scoring functions? Insights into the role of machine learning in scoring functions / C. Shen [et al.] // *Brief. Bioinform.* – 2021. – Vol. 22, N 1. – P. 497–514. <https://doi.org/10.1093/bib/bbz173>

References

1. Wang H.-B., Mo Q.-H., Yang Z. HIV vaccine research: The challenge and the way forward. *Journal of Immunology Research*, 2015, vol. 2015, art. 503978. <https://doi.org/10.1155/2015/503978>
2. Mann J. K., Ndung'u T. HIV-1 vaccine immunogen design strategies. *Virology Journal*, 2015, vol. 12, no. 1, art. 3. <https://doi.org/10.1186/s12985-014-0221-0>
3. Corti D., Lanzavecchia A. Broadly neutralizing antiviral antibodies. *Annual Review of Immunology*, 2013, vol. 31, no. 1, pp. 705–742. <https://doi.org/10.1146/annurev-immunol-032712-095916>
4. Arts E. J., Hazuda D. J. HIV-1 antiretroviral drug therapy. *Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine*, 2012, vol. 2, no. 4, art. 007161. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a007161>

5. Kumari G., Singh R. K. Highly active antiretroviral therapy for treatment of HIV/AIDS patients: current status and future prospects and the Indian scenario. *HIV & AIDS Review*, 2012, vol. 11, no. 1, pp. 5–14. <https://doi.org/10.1016/j.hivar.2012.02.003>
6. MacArthur R. D., Novak R. M. Maraviroc: The first of a new class of antiretroviral agents. *Clinical Infectious Diseases*, 2008, vol. 47, no. 2, pp. 236–241. <https://doi.org/10.1086/589289>
7. Matthews T., Salgo M., Greenberg M., Chung J., DeMasi R., Bolognesi D. Enfuvirtide: The first therapy to inhibit the entry of HIV-1 into host CD4 lymphocytes. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2004, vol. 3, no. 3, pp. 215–225. <https://doi.org/10.1038/nrd1331>
8. Kwong P. D., Mascola J. R., Nabel G. J. The changing face of HIV vaccine research. *Journal of the International AIDS Society*, 2012, vol. 15, no. 2, art. 17407. <https://doi.org/10.7448/ias.15.2.17407>
9. Huang J., Ofek G., Laub L., Louder M. K., Doria-Rose N. A., Longo N. S., Imamichi H., Bailer R. T., Chakrabarti B., Sharma S. K., Alam S. M., Wang T., Yang Y., Zhang B., Migueles S. A., Wyatt R., Haynes B. F., Kwong P. D., Mascola J. R., Connors M. Broad and potent neutralization of HIV-1 by a gp41-specific human antibody. *Nature*, 2012, vol. 491, no. 7424, pp. 406–412. <https://doi.org/10.1038/nature11544>
10. Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, vol. 40, no. 11, pp. 2004–2021. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11%3C2004::aid-anie2004%3E3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11%3C2004::aid-anie2004%3E3.0.co;2-5)
11. Lipinski C. A., Lombardo F., Dominy B. W., Feeney P. J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, vol. 46, no. 1–3, pp. 3–26. [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(00\)00129-0](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(00)00129-0)
12. Genheden S., Ryde U. The MM/PBSA and MM/GBSA methods to estimate ligand-binding affinities. *Expert Opinion on Drug Discovery*, 2015, vol. 10, no. 5, pp. 449–461. <https://doi.org/10.1517/17460441.2015.1032936>
13. Sulimov A. V., Kutov D. C., Katkova E. V., Sulimov V. B. Combined docking with classical force field and quantum chemical semiempirical method PM7. *Advanced in Bioinformatics*, 2017, vol. 2017, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1155/2017/7167691>
14. Salzwedel K., West J. T., Hunter E. A conserved tryptophan-rich motif in the membrane-proximal region of the human immunodeficiency virus type 1 gp41 ectodomain is important for Env-mediated fusion and virus infectivity. *Journal of Virology*, 1999, vol. 73, no. 3, pp. 2469–2480. <https://doi.org/10.1128/jvi.73.3.2469-2480.1999>
15. Shen C., Hu Y., Wang Z., Zhang X., Zhong H., Wang G., Yao X., Xu L., Cao D., Hou T. Can machine learning consistently improve the scoring power of classical scoring functions? Insights into the role of machine learning in scoring functions. *Briefings in Bioinformatics*, 2021, vol. 22, no. 1, pp. 497–514. <https://doi.org/10.1093/bib/bbz173>

Информация об авторах

Андрианов Александр Михайлович – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (5/2, ул. Купревича, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexande.andriano@yandex.ru.

Юшкевич Артемий Михайлович – стажер мл. науч. сотрудника. Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси (6, ул. Сурганова, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: genprog@gmail.com.

Босько Иван Павлович – мл. науч. сотрудник. Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси (6, ул. Сурганова, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vanya_384@mail.ru.

Карпенко Анна Дмитриевна – аспирант. Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси (6, ул. Сурганова, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rfe.karpenko@gmail.com.

Корноушенко Юрий Валерьевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (5/2, ул. Купревича, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yurakorval@gmail.com.

Фурс Константин Викторович – инженер-программист. Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси (6, ул. Сурганова, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: кубujlo@gmail.com.

Тузиков Александр Васильевич – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, генеральный директор. Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси (6, ул. Сурганова, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tuzikov@newman.bas-net.by.

Information about the authors

Andrianov Alexander M. – D. Sc. (Chemistry), Chief researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexande.andriano@yandex.ru.

Yushkevich Artsemi M. – Trainee of Junior researcher. United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus (6, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: artsemi.yushkevich@gmail.com.

Bosko Ivan P. – Junior researcher. United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus (6, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vanya_384@mail.ru.

Karpenko Anna D. – Postgraduate student. United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus (6, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rfe.karpenko@gmail.com.

Kornoushenko Yuri V. – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yurakorval@gmail.com.

Furs Konstantin V. – Software engineer. United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus (6, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kybujlo@gmail.com.

Tuzikov Alexander V. – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General Director. United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus (6, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tuzikov@newman.bas-net.by.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 541.183.12

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-692-701>

Поступило в редакцию 21.07.2021

Received 21.07.2021

Академик В. С. Солдатов, Т. В. Безьязычная, Е. Г. Косандрович*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ МАГНИЯ И РУБИДИЯ
В СУЛЬФОКАТИОНИТЕ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА**

Аннотация. На основании данных *ab initio* расчета структуры кластеров $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ и $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$, моделирующих структуру набухших сульфостирольных ионитов в соответствующих ионных формах и кластерах воды сравнимого размера, рассчитаны числа молекул воды, непосредственно связанных с катионами и их координационные числа, включающие атомы кислорода сульфогрупп, связанных с катионом. Показано, что первый молекулярный слой вокруг иона магния формируется из молекул воды, имеющих наибольшую энергию связи с кластером, а вокруг иона рубидия – из молекул ближайшего окружения с наименьшими энергиями связи. Это объясняется тем, что перенос молекул воды из ее объема в гидрат магния энергетически выгоден, а в гидрат рубидия – не выгоден. Поэтому ион магния строит свой гидрат преимущественно из молекул воды с наибольшей энергией связи, чтобы получить наибольший энергетический выигрыш, а ион рубидия – из молекул с наименьшей энергией, что обеспечивает наименьший энергетический проигрыш.

Ключевые слова: сульфостирольные иониты, гидратация, ионы магния и рубидия, квантово-химические расчеты структуры, координационные числа

Для цитирования. Солдатов, В. С. Визуализация гидратации ионов магния и рубидия в сульфокатионите с помощью квантово-химического расчета / В. С. Солдатов, Т. В. Безьязычная, Е. Г. Косандрович // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 692–701. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-692-701>

Academician Vladimir S. Soldatov, Tatiana V. Bezyazychnaya, Evgenii G. Kosandrovich*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***VISUALIZATION OF MAGNESIUM AND RUBIDIUM ION HYDRATION
IN SULFOCATIONITE USING QUANTUM CHEMICAL CALCULATION**

Abstract. Based on the data of *ab initio* calculation of the structure of $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ and $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ clusters, which simulate the structure of swollen sulfostyrene ion exchangers in the corresponding ionic forms and a water cluster of comparable size, the numbers of water molecules directly bound to cations and their coordination numbers, including the oxygen atoms of the sulfonic groups linked to the cation, were calculated. It is shown that the first molecular layer around the magnesium ion is formed from water molecules with the highest binding energy with the cluster, and around the rubidium ion – from the molecules of the nearest environment with the lowest binding energies. This is explained by the fact that the transfer of water molecules from its volume to magnesium hydrate is energetically favorable, but not to rubidium hydrate. Therefore, the magnesium ion builds its hydrate mainly from water molecules with the highest binding energy in order to obtain the greatest energy gain, and the rubidium ion – from molecules with the lowest energy, which provides the smallest energy loss.

Keywords: sulfostyrene ion exchangers, hydration, magnesium and rubidium ions, quantum chemical calculations

For citation. Soldatov V. S., Bezyazychnaya T. V., Kosandrovich E. G. Visualization of magnesium and rubidium ion hydration in sulfocationite using quantum chemical calculation. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 692–701 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-692-701>

Введение. Гидратация ионов в ионитах – концентрированных полиэлектролитных гелях – изучена мало и весьма поверхностно. При этом их гидратация в водных растворах и надмолекулярная структура воды описаны в необозримо большом количестве научных статей, монографий и учебников, а исследования в этом направлении продолжают развиваться с использованием самых современных экспериментальных и теоретических методов. Иониты часто рассматриваются как растворы электролитов, имеющих сходное строение с их мономерным звеном, однако

это слишком грубое приближение, которое несовместимо с их полимерной природой. Тем не менее, процессы гидратации в этих системах имеют много общего, в особенности в том, что касается контактных взаимодействий молекул воды с ионами. Поэтому методы описания состояния ионов и молекул воды в этих системах могут быть адаптированы к особенностям каждой из них.

Долгое время гидратация описывалась в монографической и учебной литературе как образование частиц гидратов присоединением молекул воды к иону [1] и характеризовалась их размером, объемом и числом гидратации (количеством молекул воды, перманентно присоединенных к иону). Практика показала, что расчет этих чисел из экспериментальных данных по исследованию различных физических свойств растворов давал не совпадающие результаты, различающиеся в некоторых случаях более чем на порядок. Однако инерция мышления пользователей этой идеи, которым необходимы количественные критерии гидратации для решения собственных задач в области химии и биологии, такова, что «числа гидратации» до сих пор активно используются. В значительной степени это связано с тем, что количественные критерии современных моделей взаимодействия молекул воды с ионами и изменения структур воды под их влиянием, трудно совместимы с принятыми способами интерпретации закономерности явлений в химических и биологических системах.

В соответствии с современными представлениями, базирующимися на пионерских работах Бернала и Фаулера [1] и О. Я. Самойлова [2], взаимодействие ионов с водой не сводится к образованию гидратов в классическом понимании этого термина. Оно приводит к сложному изменению состояния и движения молекул воды, зависящему от их расстояния от иона и его типа, и не может быть охарактеризована единственным числом. При взаимодействии воды с сильно гидратирующимися небольшими ионами (структурообразующими, положительно гидратирующимися) присоединение молекул воды к иону с образованием неустойчивых соединений не вызывает сомнений. В случае слабо гидратирующихся ионов (структуроразрушающие, отрицательно гидратирующиеся) вопрос образования прямых связей с молекулами воды в набухшем ионите с образованием гидратов, по мнению авторов, остается открытым.

Цель настоящей работы – выяснить этот вопрос с помощью *ab initio* расчета структуры молекулярных моделей магниевой и рубидиевой ионных форм сульфостирольного ионита. Эти ионные формы выбраны в связи с тем, что Mg^{2+} и Rb^+ резко различаются по интенсивности и типу гидратации. Ион Mg^{2+} сильно гидратируется, он структурирует воду вокруг себя. Rb^+ гидратируется отрицательно, он разрушает и разрыхляет структуру воды в своей окрестности.

Компромиссом между концепциями «чисел гидратации» и современным подходом к описанию гидратации как совокупности всех явлений, происходящих в водной системе при внесении в нее ионов, является предложенный нами способ описания гидратационной системы как смеси диссоциирующих преобладающих гидратов и не входящей в гидраты воды [3]. Основанием для такого допущения явился ступенчатый характер распределения молекул воды по энергиям в кластерах, моделирующих иониты. Это означает, что молекулы воды образуют группы с приблизительно одинаковой энергией, которые и были определены как гидраты ионных пар, состоящих из подвижных и фиксированных ионов с усредненной энергией связи молекул воды с кластером. Количество групп и молекул воды в каждой из них были использованы в модели «Преобладающих гидратов» в качестве независимо определяемых параметров при расчете изотерм сорбции воды ионитами. Совпадение экспериментальных и расчетных изотерм считалось признаком адекватности модели. По сути дела, наша работа является попыткой в количественном виде выразить идею Менделеева о гидратах как нестойких соединениях растворенного вещества с водой. Эта мысль недвусмысленно высказана им в классической книге «Основы химии» в 1869–1871 гг. [4, с. 40]: «... между теми химическими явлениями, которые выражаются в образовании растворов и совершаются при происхождении прочнейших гидратов существуют постепенные переходы и нет резкой грани. ... Все это просто выражается словами, что вода входит в состав этого гидрата. Исследование же состава сложных веществ, т. е. выражение их превращений, представляет одну из очевидных задач химии...».

Экспериментальная часть. Моделируемые кластеры содержат фрагмент полимерной цепи сульфостирольного ионита с двумя сульфогруппами RSO_3^- , одним ионом Mg^{2+} или двумя ионами Rb^+ и 18 молекулами воды соответственно, что идентично реальному иониту в этих ионных формах. Для расчета исследуемых моделей использовался неэмпирический (*ab initio*) метод в приближении Хартри–Фока и МО ЛКАО. Для кластеров с магнием применен расщепленный валентный базисный набор 6-31G Попла с включением поляризационных d-функций. Этим же методом рассчитывался кластер с 18 молекулами воды. Для систем с Rb расчеты проводились с применением базисного набора MINI Huzinaga с включением внешних поляризационных d-функций на атомах серы, из-за отсутствия базисов Попла для рубидия. Этим же методом рас-

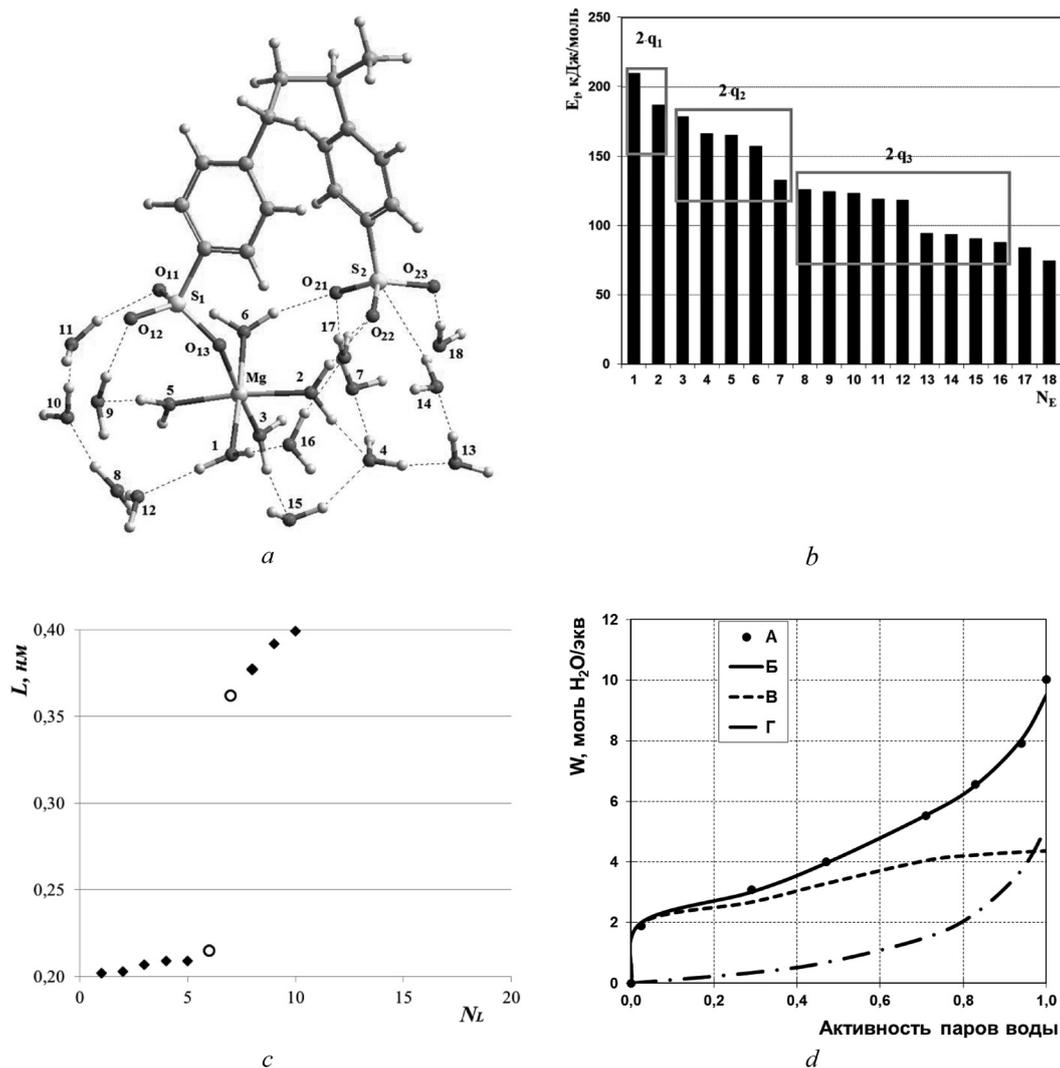


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные, характеризующие гидратацию Mg^{2+} ионной формы сульфостирольного ионита: *a* – молекулярная модель оводненного ионита с двумя функциональными группами; *b* – ряд распределения молекул воды в оводненной структуре ионита по энергиям $E_i - N_E$; *c* – ряд распределения молекул воды в оводненной структуре ионита по расстояниям $L_j - N_L$; *d* – изотерма сорбции паров воды (А – экспериментальные данные; Б – расчетная изопиестическая кривая; В – расчетное количество гидратной воды; Г – расчетное количество свободной воды); \blacklozenge – атом кислорода молекулы воды; \circ – атом кислорода сульфогруппы

Fig. 1. Experimental and calculated data characterizing the hydration of the Mg^{2+} ionic form of sulfostyrene ion exchanger: *a* – molecular model of watered ion exchanger with two functional groups; *b* – the series of distribution of water molecules in the watered structure of the ion exchanger by energies $E_i - N_E$; *c* – series of distribution of water molecules in the watered structure of the ion exchanger by distances $L_j - N_L$; *d* – isotherm of water vapor sorption (A – experimental data; Б – calculated isopiestic curve; В – calculated amount of hydrated water; Г – calculated amount of free water); \blacklozenge is the oxygen atom of the water molecule; \circ is the oxygen atom of the sulfonic group

считывался кластер с 16 молекулами воды. В процессе градиентной оптимизации геометрических характеристик достигался минимум полной энергии системы.

В качестве количественных критериев состояния ионов и молекул воды мы использовали координаты и энергии связи молекулы воды в кластере; координаты атомов, образующих водородные связи; расстояния от каждого подвижного иона до ближайшего атома кислорода молекулы воды или функциональной группы ионита и порядки межмолекулярных и ион-молекулярных связей (Bo).

Энергия связи молекулы воды i с кластером (E_i) рассчитывается как разница полной энергии кластера с оптимизированной структурой и этого же кластера после изъятия из него молекулы i с образованием полости. Этот расчет проводится для всех молекул воды в кластере. Энергии E_i сортировались в убывающем порядке с присвоением номера $N_i = 1$ молекуле с наибольшей E_i . Таким образом получали ряд распределения молекул воды по энергиям $E_i - N_i$ (рис. 1, *b*, 2, *b*).

Число ближайших соседних с катионом атомов кислорода молекул воды и сульфогруппы определялось из диаграмм рядов $L_j - N_j$, где L_j – расстояние от катиона до каждого атома кислорода в кластере (рис. 1, *c*, 2, *c*). Величины L_j получены прямым измерением на трехмерном изображении кластеров (рис. 1, *a*, 2, *a*). Полученные величины отсортированы в порядке возрастания, номер $N_j = 1$ присвоен наименьшему значению L_j .

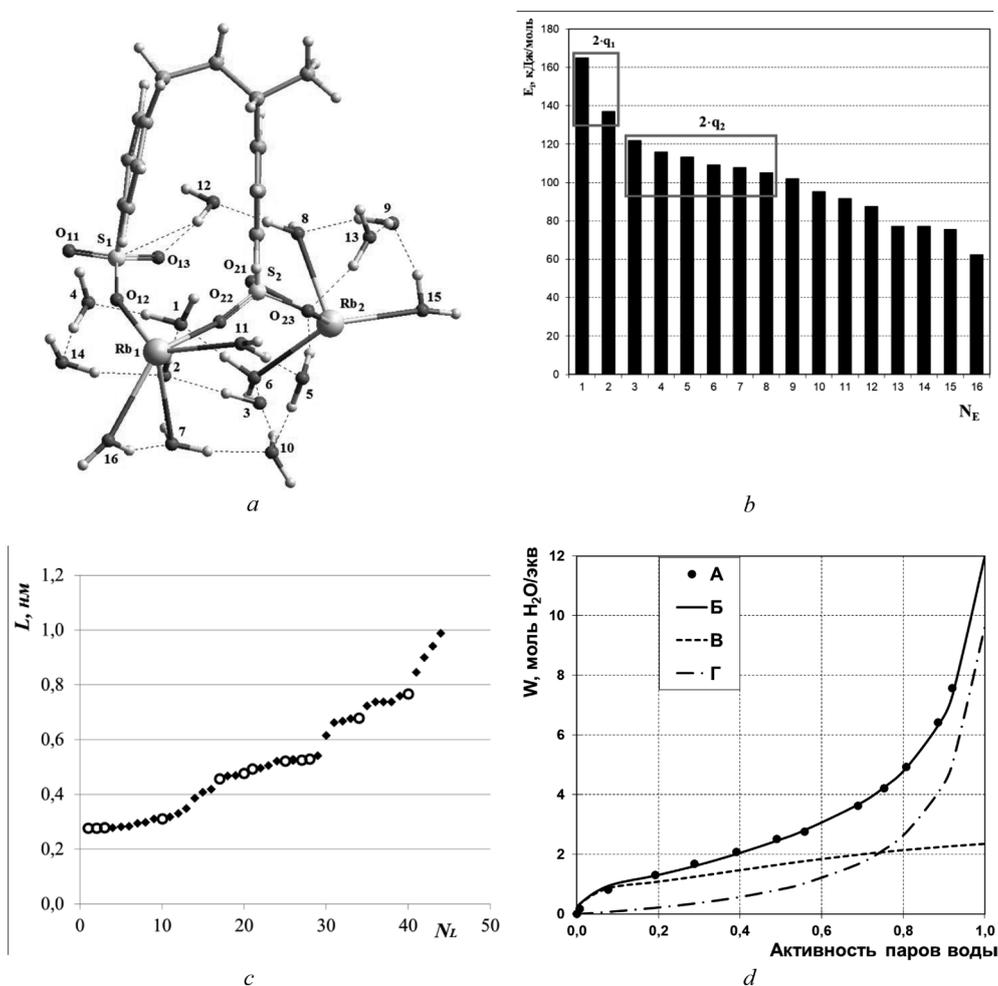


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные данные, характеризующие гидратацию Rb^+ ионной формы сульфостирольного ионита: подписи см. рис. 1

Fig. 2. Experimental and calculated data characterizing the hydration of the Rb^+ ionic form of sulfostyrene ion exchanger: figure captions see fig. 1

Для расчета теоретических изотерм сорбции воды ионами – $W = f(a_w)$ (где W – величина сорбции воды (моль H_2O /экв), а a_w – активность паров воды (отн. ед.)) использовалась модель «Преобладающих гидратов». Для этого необходимо знание следующих параметров: количество преобладающих гидратов i_j ; количество молекул воды в каждом гидрате q_i и энергию Гиббса образования каждого гидрата ΔG_{Hi}^{ow} из молекул жидкой воды. Первые два параметра находились как число ступеней на диаграмме E_i-N_i и количества молекул воды в каждой группе с соблюдением правила отбора этих параметров: их значения должны быть минимальными и достаточными для заданной точности совпадения расчетной кривой с экспериментальными данными. Третий параметр находится простым подбором. Экспериментальные данные по сорбции паров воды Mg и Rb формами сульфостирольных ионитов взяты из [5; 6]. Метод расчетов структурных и энергетических параметров наших систем в деталях описан в [3].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *a*, 2, *a* представлены двумерные проекции кластеров с номерами молекул воды, отсортированными по энергиям связи, межатомным и водородным связям. Используя таблицу и эти рисунки можно наглядно определить, где находится любая молекула воды или катион и между какими атомами имеются межатомные или водородные связи.

Взаимосвязь между N_E и N_L для кластера $(RSO_3Rb)_2(H_2O)_{16}$

Relationship between N_E and N_L for the cluster $(RSO_3Rb)_2(H_2O)_{16}$

N_E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N_L	16	14	11	32	15	7	9	8	12	24	4	19

Ряды E_i-N_i и L_j-N_j по отдельности и при их сравнении позволяют получить информацию об энергетическом и пространственном распределении молекул воды в кластерах. Основное внимание будет обращено на состояние молекул в первом молекулярном слое вокруг катиона, так как оно оказывает наибольшее влияние на общие свойства системы.

Из рис. 1, *b*, 2, *b* видно, что в кластерах $(RSO_3)_2Mg(H_2O)_{18}$ и $(RSO_3Rb)_2(H_2O)_{16}$ присутствуют группы молекул с приблизительно одинаковой энергией связи, разделенные видимыми ступеньками. В обоих случаях расстояния $O \cdots Me^{z+}$ ложатся на одну и ту же кривую L_j-N_j независимо от того, принадлежит ли атом кислорода молекуле воды или сульфогруппе. Это свидетельствует о конкурентном характере замещения этими атомами доступных мест в координационном слое катиона.

В кластере $(RSO_3)_2Mg(H_2O)_{18}$ в первую группу входят 2, во вторую – 4 атома кислорода. Рис. 1, *a*, на котором приведены все идентифицируемые программой водородные связи и номера молекул воды в ряду E_i-N_i , показывает, что ближайшее окружение Mg^{2+} состоит из 5 атомов кислорода воды с наибольшими энергиями связи и одного атома кислорода сульфогруппы. Координационное число этого иона равно их сумме – 6. Рис. 1, *c* показывает, что имеется резкий скачок на диаграмме L_j-N_j между $N_j = 6$ и 7. Таким образом, можно заключить, что Mg^{2+} в набухшем сульфоините образует прочный гидрат с 5 молекулами воды, фиксированный на сульфогруппе. Это самый простой случай, когда ближайшее окружение сильно гидратированного иона заполнено молекулами воды с самой высокой энергией связи с системой. Все атомы кислорода, включая принадлежащий сульфогруппе, находятся практически на одинаковом расстоянии от центра иона магния, которое меньше суммы радиусов ионов магния и кислорода. Порядок этих связей равен 0,157, что свидетельствует о значительной степени их ковалентности. Следует отметить, что число связей Mg^{2+} с сульфогруппой может зависеть от количества молекул воды в кластере, т. е. от сетчатости ионита. Аналогичные данные были получены в [7] для гидратации Li^+ формы этого ионита.

Особенностью рядов E_i-N_i и L_j-N_j для кластеров $(RSO_3Rb)_2(H_2O)_{16}$ являются менее четкие переходы между ступенями на диаграммах (рис. 2, *b* и 2, *c*), чем на диаграммах для Mg (рис. 1, *b* и 1, *c*). При расчете изотермы сорбции воды Rb формой ионита было принято, что, в соответствии с рис. 2, *b*, в его кластере присутствует два преимущественных гидрата с числом молекул воды $q_1 = 1$ и $q_2 = 3$ на ион Rb^+ . Этого было достаточно, чтобы получить совпадение с экспериментальными данными [3]. Два иона рубидия образуют 4 прямые электростатические связи

с атомами кислорода сульфогрупп, которые занимают координационные места, конкурируя с молекулами воды.

Однозначно охарактеризовать координацию молекул воды ионом Rb^+ постоянным числом, по-видимому, в принципе невозможно, так как граница между первым и вторым молекулярными слоями вокруг этого иона диффузна и содержит в переходном состоянии 6 молекул воды. Эти молекулы с конечными вероятностями могут находиться и в первом и во втором молекулярных слоях.

В [8; 9] по определению координационных чисел в гидратах натрия и калия в водных растворах различными квантово-химическими методами было показано, что расхождения в их значениях связаны не только с особенностями применяемых методов, но и с неопределенностью отнесения этих молекул к первому или второму слою. В [7] предлагалось характеризовать первый молекулярный слой минимальным и полным координационным числом: первое относится к ближайшим атомам кислорода, находящихся практически на одинаковом расстоянии от катиона; второе – к атомам кислорода всех молекул воды со значимыми вероятностями нахождения в первом слое и соответствующее его заполнению координируемыми атомами. Такое координационное число включает молекулы в переходном состоянии с различными расстояниями от катиона. Применительно к Rb -кластеру эти числа равны соответственно 3 и 6 атомов кислорода на катион. Отметим, что эта разница не связана с какими-либо неточностями или недостатками метода – она отражает реальное состояние катиона и молекул воды в системе. 12 молекул воды (на два катиона), выбранных по признаку наибольшей энергии связи с системой N_E , имеют номера N_L , не включающие большинство близко расположенных от катиона молекул воды (таблица).

Только одна молекула воды из шестерки молекул воды с наибольшей энергией ($N_E = 1-6$) связана одновременно и с водой и с ионом рубидия, остальные связаны водородными связями преимущественно с 3–4 другими молекулами воды или сульфогруппой и находятся на больших расстояниях от катионов. Расчет изотерм сорбции с помощью модели «Преобладающих гидратов» показал, что основной вклад в свободную энергию гидратации дают три молекулы воды на катион, ни одна из которых не входит в шестерку молекул с наибольшей энергией связи.

В целом в координационной сфере одного иона Rb^+ размещается в среднем (округлено до ближайшего целого) 8 атомов кислорода, 2 из которых принадлежат сульфогруппе и 6 – молекулам воды, из которых 3 непосредственно связаны с катионом ($N_E = 7, 11, 16$ и 6, 8, 15 для первого и второго иона рубидия соответственно).

Ионы рубидия образуют прямые электростатические связи с кислородом сульфогрупп и в то же время имеют по три связи с молекулами воды, по две из которых входят в координационную сферу катиона. Порядок этих связей $Vo < 0,05$. Их наличие подтверждается тем, что атом кислорода молекулы воды ориентируется к катиону и она не образует водородных связей с другими молекулами воды в координационной сфере. Потеря энергии за счет разрыва водородных связей при переходе молекулы воды из объема в гидрат компенсируется, с некоторым избытком, образованием электростатической связи с катионом. Остальные три молекулы воды на катион, присутствующие в координационном слое, не ориентированы атомом кислорода к катиону и не образуют с ним прямых связей.

В число молекул воды, находящихся в координационном слое, не попали молекулы с самыми высокими энергиями связи под номерами $N_E = 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10$. Расчет изотерм сорбции с помощью модели «Преобладающих гидратов» показал, что основной вклад в свободную энергию гидратации дают три первые в этом ряду молекулы воды на катион.

В настоящее время накоплено достаточно много знаний о взаимодействии ионов с водой для того, чтобы утверждать, что оно не сводится к образованию гидратов – диссоциирующих частиц с определенной стехиометрией, находящихся в равновесии с несвязанной водой. Очевидно также, что воздействие ионов на структуру воды распространяется на любые конечные расстояния. Обнаружение эффектов такого воздействия – это только вопрос чувствительности метода. Поэтому имеет смысл применять понятие «гидрат» только к частицам, в которых молекулы воды контактируют непосредственно с ионами, образуя химическую связь. Такое определение этого понятия не претендует на охват всех явлений, происходящих при взаимодействии иона с водой,

но оно конкретно и доступно для независимого определения и, кроме того, позволяет установить различие между гидратной водой и водой, не входящей в гидрат. Это не тождественно разделению молекул воды на связанные и свободные. В ионитах, находящих практическое применение, количество молекул воды, приходящееся на одну функциональную группу, обычно не превышает 10. Они все подвержены ориентирующему действию ионов, которое может трактоваться как образование второго, третьего и последующих гидратационных слоев с прогрессивно уменьшающимся отличием структуры от структуры, не подверженной влиянию ионов. Молекулы воды, находящиеся не слишком далеко за пределами первого молекулярного слоя, неоднородны и могут различаться по степени ориентации в силовом поле иона и взаимному расположению [10]. В рамках настоящей работы этот вопрос не изучался, а кластеры, выбранные для расчетов, слишком малы для его наблюдения. Известный эффект увеличения подвижности молекул воды вблизи отрицательно гидратированных ионов и разрыхления ее структуры не противоречит возможности образования физических гидратов. Хорошо известны многочисленные работы по расчету чисел гидратации ионов из термодинамических и физико-химических свойств растворов [11, с. 245; 12], которые дают положительные числа гидратации для отрицательно гидратированных ионов. Эти методы, в принципе, не содержат информации о локализации молекул, которые считаются связанными в гидраты. Спектральные методы дают резко отличающиеся от них числа гидратации [13; 14]. Квантово-химические расчеты, выполненные в разных базисах и разными методами, также дают различающиеся результаты, но они относятся к координационным числам, которые часто отождествляются с числами гидратации. Имеется несколько причин для несовпадения количественных критериев оценки взаимодействия ионов с водой. При расчете чисел гидратации из термодинамических и физико-химических свойств растворов предполагается, что отличие свойств раствора от свойств воды вызваны исключительно присоединением молекул воды к ионам. Эти методы дают независимые от времени наблюдения (усредненные по времени) величины. По определению все присутствующие в гидрате молекулы одинаковы по локализации у иона и связаны с ним с одинаковой энергией. Другие возможности, на которых акцентирует внимание концепция отрицательной гидратации или гидрофобного эффекта не принимаются во внимание. Данные наших расчетов относятся к мгновенному структурному и энергетическому состоянию системы и в явном виде показывают флуктуации энергии и расстояния между атомами. Поэтому они могут отличаться от параметров состояния молекул, не зависящих от времени или усредненных по времени или относящихся к определенному временному интервалу (это относится к различным спектральным методам).

Полученные в настоящем сообщении данные показывают, что в кластере $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ происходит образование прочного гидрата $\text{RSO}_3^-\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$. Существенно по другому происходит гидратация иона рубидия в кластере $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$. Несмотря на то что этот ион гидратирован отрицательно, полученные данные показывают, что он образует гидрат $\text{RSO}_3^-\text{Rb}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, включающий три прямые электростатические связи с молекулами воды без признаков ковалентности ($B_o < 0,05$) и две связи с атомами кислорода сульфогрупп. Из-за большого ионного радиуса Rb^+ эти связи намного слабее, чем для Mg^{2+} . Расстояния до молекул в первом молекулярном слое Rb^+ превышают сумму ионных радиусов ионов рубидия и кислорода: сумма радиусов иона рубидия и кислорода составляет 2,69 Å, тогда как расстояния $\text{O}^{\delta 2}\cdots\text{Rb}^+$ даже первых шести молекул воды в координационном слое варьируют в пределах 2,77–3,19 Å. Большинство молекул воды с высокой энергией связи сконцентрированы вдали от ионов рубидия и образуют в среднем 3 водородные связи с другими молекулами воды, что энергетически более выгодно, чем образование слабой электростатической связи с катионом.

Данные, представленные на рис. 3, показывают, что энергия связи молекул воды в координационном слое кластера $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ выше, чем в водном кластере $(\text{H}_2\text{O})_{18}$, а в кластере $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ – ниже, чем в $(\text{H}_2\text{O})_{16}$. Это означает, что перенос молекул воды из воды в гидрат магния энергетически выгоден, а в гидрат рубидия – не выгоден. Поэтому имеется тенденция к тому, чтобы молекулы воды в гидрате магния имели наибольшую энергию связи с системой, а в гидрате рубидия – наименьшую. Ион магния строит свой гидрат преимущественно из молекул воды с наибольшей энергией связи, чтобы получить наибольший энергетический выигрыш,

а ион рубидия – из молекул с наименьшей энергией, что обеспечивает наименьший энергетический проигрыш. Однако распределение молекул воды в ионитных кластерах может осложняться другими процессами, в первую очередь образованием химических связей подвижных ионов с фиксированными ионами, что может привести к хаотизации корреляций между энергией связи молекул воды и их расстояния от гидратируемого иона. Такие примеры описаны в литературе и для гидратации ионов в водных растворах. В [10; 15] прямо утверждается, что координационное число и сила связывания иона с молекулами воды не находятся в соответствии.

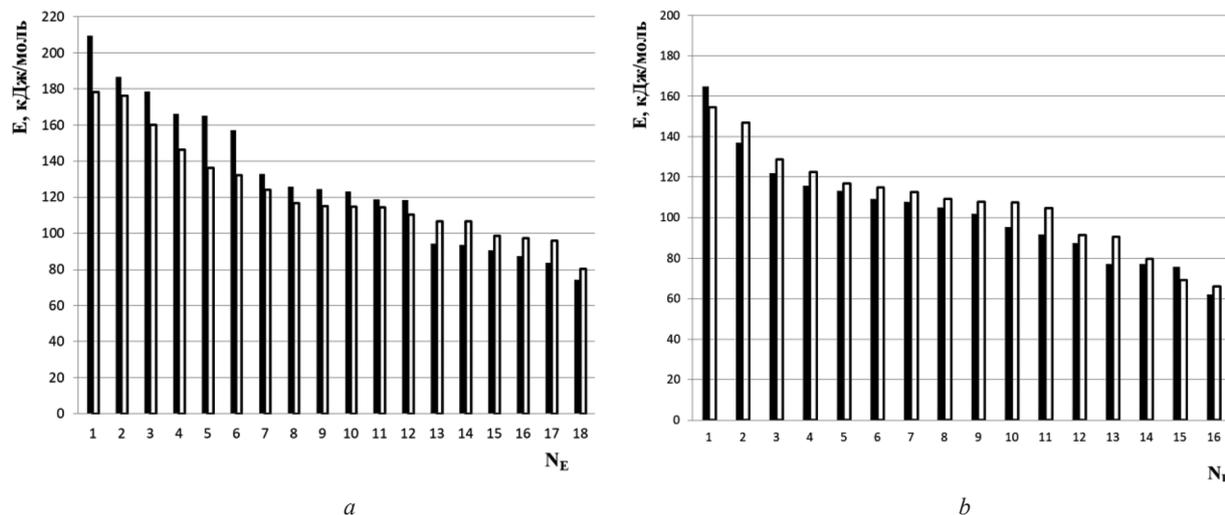


Рис. 3. Распределение молекул воды по энергиям: *a* – кластеры $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (черные столбцы) и $(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (белые столбцы); *b* – кластеры $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (черные столбцы) и $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (белые столбцы)

Fig. 3. Energy distribution of water molecules: *a* – clusters $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (black columns) and $(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (white columns); *b* – clusters $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (black columns) and $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (white columns)

Ряды распределения молекул воды по энергиям и расстояниям позволили определить параметры модели «Преобладающих гидратов»: количество преобладающих гидратов i_i ; количество молекул воды в каждом гидрате q_i и энергию Гиббса образования каждого гидрата ΔG_{Hi}^{ow} , позволяющие с экспериментальной точностью рассчитать изотермы сорбции воды ионитом в Mg^{2+} и Rb^+ формах, представленные на рис. 1, *d* и 2, *d*. В случае образования прочного гидрата положительно гидратированным Mg^{2+} из квантово-химического расчета получаются однозначные значения параметров: $i_i = 3$; $q_i = 1, 2,5$ и $4,5$ молекул H_2O /сульфогруппу; $\Delta G_{Hi}^{ow} = 48,0, 25,0$ и $14,6$ кДж/моль соответственно. Для оценки параметров модели отрицательно гидратированного Rb^+ из 12 молекул воды в первом молекулярном слое выбиралось наименьшее количество молекул воды с наименьшими энергиями связи, достаточное для совпадения расчетной кривой с экспериментальными данными: $i_i = 2$; $q_i = 1$ и 3 молекул H_2O /сульфогруппу; $\Delta G_{Hi}^{ow} = 14,0$ и $5,3$ кДж/моль соответственно. Полученные расчетные кривые (рис. 1, *d* и 2, *d*) свидетельствуют, что в обоих случаях этот метод пригоден для точного описания экспериментальных данных по сорбции воды ионитами.

Заключение. На основании данных *ab initio* расчета структуры кластеров $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ и $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$, моделирующих структуру набухших сульфостирольных ионитов в соответствующих ионных формах, и кластера воды сравнимого размера, рассчитаны числа молекул воды, непосредственно связанных с катионами, и их координационные числа, включающие атомы кислорода сульфогрупп, связанных с катионом. Показано, что первый молекулярный слой вокруг иона магния формируется из молекул воды, имеющих наибольшую энергию связи с кластером, а вокруг иона рубидия – из молекул ближайшего окружения с наименьшими энергиями связи. Это объясняется тем, что перенос молекул воды из ее объема в гидрат магния энергетически выгоден, а в гидрат рубидия – не выгоден. Поэтому ион магния строит свой гидрат преимущественно из молекул воды с наибольшей энергией связи, чтобы получить наибольший энергетический выигрыш, а ион рубидия – из молекул с наименьшей энергией, что обеспечивает наименьший энергетический проигрыш.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Краткая химическая энциклопедия. – М., 1961. – Т. 1А. – 631 с.
2. Самойлов, О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. – М., 1957. – 182 с.
3. Soldatov, V. S. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. IV. The state of ions and water molecules in alkali forms of sulfostyrene resins / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich, T. V. Bezyazychnaya // *React. and Funct. Polym.* – 2018. – Vol. 131. – P. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
4. Менделеев, Д. И. Основы химии / Д. И. Менделеев. – СПб., 1906. – 8-е изд. – 560 с.
5. Studies on ion-exchange resins. V. Water vapor sorption / H. P. Gregor [et al.] // *J. Colloid. Sci.* – 1952. – Vol. 7, N 5. – P. 511–534. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(52\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(52)90034-2)
6. Киргинцев, А. Н. Изотермы сорбции паров воды ионитом КУ-2 в различных ионных формах / А. Н. Киргинцев, А. В. Лукьянов, А. И. Вулик // *Иониты и ионный обмен.* – М., 1966. – С. 34–39.
7. Солдатов, В. С. Состояние ионов лития в сульфостирольном катионите по данным *ab initio* квантово-химических расчетов / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Т. В. Безъязычная // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2020. – Т. 64, № 4. – С. 421–425. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-421-425>
8. Rowley, C. N. The solvation structure of Na⁺ and K⁺ in liquid water determined from high-level *ab initio* molecular dynamic simulations / C. N. Rowley, B. Roux // *J. Chem. Theory Comput.* – 2012. – Vol. 8, N 10. – P. 3526–3535. <https://doi.org/10.1021/ct300091w>
9. Bankura, A. Hydration structure of salt solutions from *ab initio* molecular dynamics / A. Bankura, V. Carnevale, M. L. Klein // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138, N 1. – P. 014501. <https://doi.org/10.1063/1.4772761>
10. Sripa, P. Characteristics of K⁺ and Rb⁺ as “structure breaking” ions in dilute aqueous solutions: Insights from ONIOM-XS MD simulations / P. Sripa, A. Tongraar, A. Kerdcharoen // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 479. – P. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.09.028>
11. Гордон, Дж. Е. Органическая химия растворов электролитов / Дж. Е. Гордон. – М., 1979. – 712 с.
12. Marcus, Y. Thermodynamics of solvation ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K / Y. Marcus // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87, N 18. – P. 2995–2999. <https://doi.org/10.1039/ft9918702995>
13. Ion effect on the dynamics of water hydrogen bonding network: A theoretical and computational spectroscopy point of view / Q. Zhang [et al.] // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2018. – Vol. 8, N 6. – P. 1–23. <https://doi.org/10.1002/wcms.1373>
14. Nature of the aqueous hydroxide ion probed by X-ray absorption spectroscopy / C. D. Cappa [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111, N 22. – P. 4776–4785. <https://doi.org/10.1021/jp070551c>
15. Zavitsas, A. A. Some opinions of an innocent bystander regarding the Hofmeister series / A. A. Zavitsas // *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* – 2016. – Vol. 23. – P. 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.06.012>

References

1. *Short chemical encyclopedia.* Moscow, 1961, vol. 1A. 631 p. (in Russian).
2. Samoilov O. Ya. *Structure of electrolyte water solution and hydration of ions.* Moscow, 1957. 182 p. (in Russian).
3. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G., Bezyazychnaya T. V. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. IV. The state of ions and water molecules in alkali forms of sulfostyrene resins. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, vol. 131, pp. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
4. Mendeleev D. I. *Fundamentals of chemistry.* Saint Petersburg, 1906, 8 ed. 560 p. (in Russian).
5. Gregor H. P., Sundheim B. R., Held K. M., Waxman M. H. Studies on ion-exchange resins. V. Water vapor sorption. *Journal of Colloid Science*, 1952, vol. 7, no. 5, pp. 511–534. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(52\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(52)90034-2)
6. Kirgintsev A. N., Luk'yanov A. V., Vulikh A. I. Isotermes of water vapor sorption by ion exchanger КУ-2 in different ionic forms. *Ionity i ionnyi obmen* [Ion exchangers and ion exchange]. Moscow, 1966, pp. 34–39 (in Russian).
7. Soldatov V. S., Kasandrovich E. G., Bezyazychnaya T. V. State of the lithium ions in the sulfostyrene cation exchanger according to *ab initio* quantum chemical calculations. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 4, pp. 421–425 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-421-425>
8. Rowley C. N., Roux B. The solvation structure of Na⁺ and K⁺ in liquid water determined from high-level *ab initio* molecular dynamic simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012, vol. 8, no. 10, pp. 3526–3535. <https://doi.org/10.1021/ct300091w>
9. Bankura A., Carnevale V., Klein M. L. Hydration structure of salt solutions from *ab initio* molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 2013, vol. 138, no. 1, pp. 014501. <https://doi.org/10.1063/1.4772761>
10. Sripa P., Tongraar A., Kerdcharoen A. Characteristics of K⁺ and Rb⁺ as “structure breaking” ions in dilute aqueous solutions: Insights from ONIOM-XS MD Simulations. *Journal of Chemical Physics*, 2016, vol. 479, pp. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.09.028>
11. Gordon J. E. *The organic chemistry of electrolyte solutions.* New York, 1975. 554 p.
12. Marcus Y. Thermodynamics of solvation ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1991, vol. 87, no. 18, pp. 2995–2999. <https://doi.org/10.1039/ft9918702995>
13. Zhang Q., Pan Zh., Zhang Lu, Zhang R., Chen Zh., Jin T., Wu T., Chen X., Zhuang W. Ion effect on the dynamics of water hydrogen bonding network: A theoretical and computational spectroscopy point of view. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2018, vol. 8, no. 6, pp. 1–23. <https://doi.org/10.1002/wcms.1373>

14. Cappa C. D., Smith J. D., Messer B. M., Cohen R. C., Saykally R. J. Nature of the aqueous hydroxide ion probed by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 111, no. 22, pp. 4776–4785. <https://doi.org/10.1021/jp070551c>

15. Zavitsas A. A. Some opinions of an innocent bystander regarding the Hofmeister series. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2016, vol. 23, pp. 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.06.012>

Информация об авторах

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Косандрович Евгений Генрихович – д-р хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

Безъязычная Татьяна Владимировна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Soldatov Vladimir S. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Kosandrovich Evgenii G. – D. Sc. (Chemistry), Associate professor, Head of the Laboratory. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

Bezyazychnaya Tatiana V. – Ph. D. (Physical and Mathematics), Senior researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 547.721/729

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-702-707>

Поступило в редакцию 21.07.2021

Received 21.07.2021

Ф. С. Пашковский, Д. И. Корнеев, академик Ф. А. Лахвич*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ТРАНСФОРМАЦИИ ФОРМИЛЬНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ
3,7-ИНТЕРФЕНИЛЕНОВЫХ 11-ДЕЗОКСИПРОСТАНОИДОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Аннотация. Показано, что формильные предшественники 3,7-интерфениленовых 11-дезоксипростаноидов, образующиеся при кислотном гидролизе соответствующих ацеталей, в кислой среде могут претерпевать изомеризацию (диспропорционирование) с образованием 2-(арилалкил)-3-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-онов – синтонов для простаноидов и фитопростанов серии В. При наличии же электронодонорного алкоксильного заместителя в положении 3' ароматического фрагмента α -цепи ацетальных предшественников 3,7-интерфениленовых 11-дезоксипростагландинов образующиеся на их основе формилпроизводные в аналогичных условиях спонтанно циклизуются с образованием 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-циклопента[*b*]нафтален-1-онов.

Ключевые слова: 2-(арилалкил)-3-оксоциклопентан-1-карбальдегиды, изомеризация, диспропорционирование, 2-(арилалкил)-3-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-оны, 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-циклопента[*b*]нафтален-1-оны

Для цитирования. Пашковский, Ф. С. Трансформации формильных предшественников 3,7-интерфениленовых 11-дезоксипростаноидов в кислой среде / Ф. С. Пашковский, Д. И. Корнеев, Ф. А. Лахвич // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 702–707. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-702-707>

Felix S. Pashkovsky, Dmitry I. Korneev, Academician Fedor A. Lakhvich*Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***TRANSFORMATIONS OF 3,7-INTERPHENYLENE 11-DEOXYPROSTANOID
FORMYL PRECURSORS IN THE ACIDIC MEDIUM**

Abstract. It has been shown that the formyl precursors of 3,7-interphenylene 11-deoxyprostanoids, formed during acidic hydrolysis of the corresponding acetals, can undergo isomerization (disproportionation) in the acidic medium to give 2-(arylalkyl)-3-(hydroxymethyl)cyclopent-2-ene-1-ones – the synthons for prostanoids and phytoprostanes of the series B. Acetal precursors of 3,7-interphenylene 11-deoxyprostaglandin analogues with electron-donating alkoxy substituent in position 3' of the aromatic fragment in the α -chain under similar conditions hydrolyze with the formation of formyl derivatives that spontaneously cyclize to produce 2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*b*]naphthalene-1-ones.

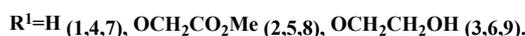
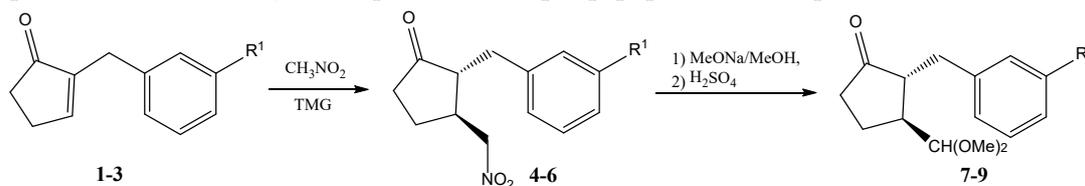
Keywords: 2-(arylalkyl)-3-oxocyclopentane-1-carbaldehydes, isomerization, disproportionation, 2-(arylalkyl)-3-(hydroxymethyl)cyclopent-2-ene-1-ones, 2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*b*]naphthalene-1-ones

For citation. Pashkovsky F. S., Korneev D. I., Lakhvich F. A. Transformations of 3,7-interphenylene 11-deoxyprostanoid formyl precursors in the acidic medium. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 702–707 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-702-707>

Введение. Модифицированные ароматическим фрагментом аналоги простагландинов (ПГ) и простаглицина нашли широкое применение в медицинской практике. Их используют в гинекологии (сульпростон) [1], в качестве эффективных лекарственных средств для лечения язвы желудка (энпростил) [1], легочно-артериальной гипертензии и болезней периферических артерий (трепростинил [2], берапрост [1; 3]), открытоугольной глаукомы (латанопрост, травопрост, биматопрост, тафлупрост [4–6]). В ветеринарии препараты клопростенол, флупростенол, фенпростален применяют в качестве лютеолитических агентов [1; 7].

Среди синтетических биоактивных простаноидов большой интерес представляют 3,7-интерфениленовые аналоги [7; 8], поскольку они обладают повышенной метаболической стабильностью за счет устойчивости интерфениленового фрагмента к β -окислению α -цепи – одному из основных направлений метаболического распада ПГ в организме [7].

В [9] нами описана схема синтеза циклопентеноновых синтонов для 11-дезоксi-3-окса-3,7-интер-*m*-фениленовых аналогов простагландинов. По указанной схеме нами была синтезирована серия циклопентеноновых предшественников структурно родственных интерфениленовых простаноидов. Как показано на схеме ниже на примере соединений (1–3), полученные циклопентеноны были переведены в соответствующие нитрометилпроизводные (4–6), нитрометильная группа которых с использованием модифицированной методики [10] была трансформирована по Нефу в диметоксиметильную группировку с образованием ацеталей (7–9). Последние являются удобными устойчивыми предшественниками соответствующих формилпроизводных, альдегидную группу которых используют в классической схеме построения природных, а также модифицированных ω -цепей, содержащих характерную для ПГ функциональность в положениях 13, 14 и 15 простаноидной молекулы, с применением фосфорорганических реагентов.

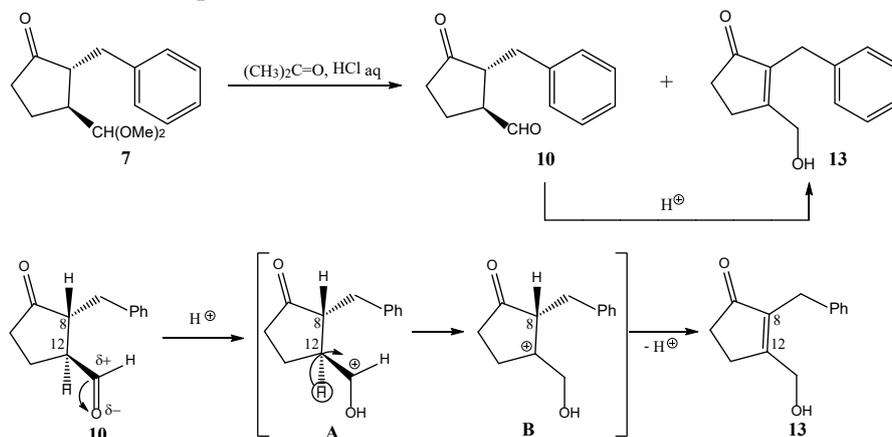


В настоящей работе описаны обнаруженные нами особенности поведения образующихся при кислотном гидролизе ацеталей (7–9) 2-(арилалкил)-3-оксоциклопентан-1-карбальдегидов (10–12) в кислой среде.

Результаты и их обсуждение. С целью получения формильных синтонов (10–12) для дальнейшего наращивания в них ω -простаноидной цепи классическими методами снятие ацетальной защиты в соединениях (7–9) проводили обработкой последней соляной кислотой в смеси «ацетон–вода» по методу [10]. По этому методу из ацетала (7) с выходом 68 % получено формилпроизводное (10). При этом в реакционной смеси также был обнаружен структурно изомерный этому соединению 3-(гидроксиметил)циклопентенон (13) (выход 27 %). На данном примере и на других примерах, которые будут описаны в последующей полной публикации, нами показано, что выход циклопентенонов увеличивается с увеличением времени кислотной обработки ацеталей. Это свидетельствует в пользу того, что источником соединений типа (13) служат соответствующие β -кетоальдегиды.

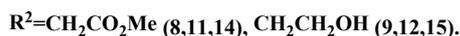
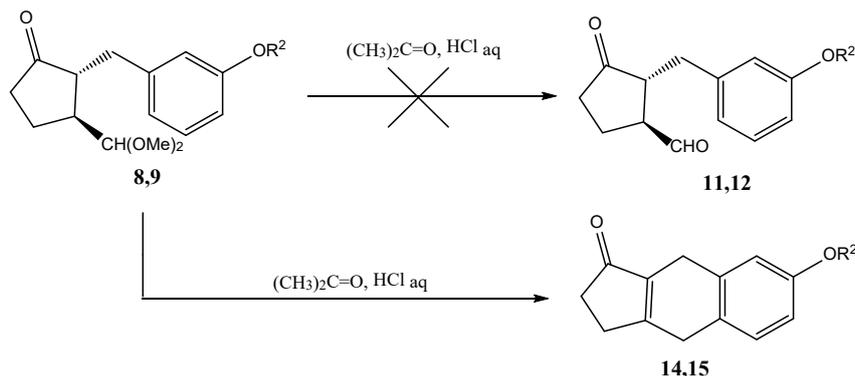
Изомеризация β -кетоальдегида (10) в 3-(гидроксиметил)циклопентенон (13) может быть объяснена протонированием формильной группы соединения (10) в кислой среде с последующей миграцией протона при атоме углерода C^{12} (по номенклатуре ПГ) в образующемся при этом карбокатионе (A) и образованием более стабильного третичного карбокатиона (B). Отрыв протона при атоме углерода C^8 (по номенклатуре ПГ) в интермедиате (B) и приводит к циклопентенону (13).

Обнаруженная структурная изомеризация представляет собой кислотно-катализируемую окислительно-восстановительную реакцию (реакцию диспропорционирования), в которой за счет восстановления альдегидной функциональности до первичного спирта идет окисление одинарной 8,12-связи до сопряженной двойной связи.

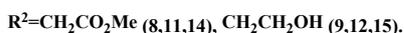
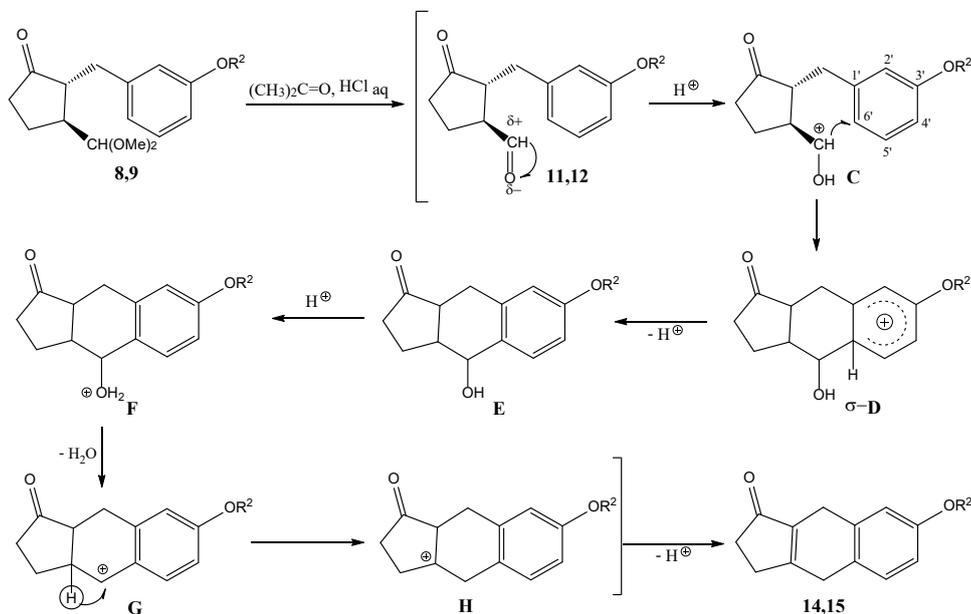


Вероятно, низкая устойчивость циклических β -кетоальдегидов в качестве ключевых предшественников ПГ и их аналогов, констатируемая в ряде литературных источников, связана с их диспропорционированием в кислой среде либо в присутствии примесей кислотных агентов. Вместе с тем указанное превращение представляет большой практический интерес, поскольку оно может быть использовано в качестве промежуточной стадии в экономичной схеме синтеза гидроксиметильных синтонов типа (13) для прогестанов и фитогестанов серии В на основе легкодоступных 3-(нитрометил)циклопентан-1-онов.

В случае же ацеталей (8, 9) с *m*-алкоксильным заместителем в ароматическом фрагменте α -цепи вместо ожидаемых альдегидов (11, 12) в качестве единственных продуктов реакции были выделены ранее неизвестные 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-циклопента[*b*]нафтален-1-оны (14, 15).



Образование трициклических продуктов реакции (14, 15) из ацеталей (8, 9) можно объяснить следующим образом. На первом этапе кислотный гидролиз соединений (8, 9) приводит к альдегидам (11, 12). При протонировании их формильной группы генерируются аналогичные катионам (А) карбокатионы (С). Последние сразу же вступают в реакцию электрофильного замещения по положению b' ароматического кольца α -цепи.



Ключевым фактором, способствующим этому процессу, является согласованная ориентация электрофильного центра в интермедиатах (С) по положению b' ароматического цикла метиленовой группой (положение 1') и электронодонорной алкоксигруппой в положении 3' ароматической системы боковой цепи (электронный фактор). Нами установлено, что при гидролизе ацеталей, в которых алкоксильная группировка находится в положении 4' ароматического кольца 3,7-ин-

терфениленовой α -цепи (отсутствует согласованная ориентация заместителей), как и в случае соединения (7) образуются только соответствующие альдегиды и 3-(гидроксиметил)циклопентеноны. Другой не менее важной причиной образования структур (14, 15) является стерический фактор, связанный с пространственной сближенностью электрофильного центра карбокатионов (С) с благоприятным местом атаки, в результате которой формируется новый шестичленный цикл. Отщепление протона от образующихся при этом σ -аддуктов (D) приводит к трициклическим кетоспиртам (E). Протонирование гидроксильной группы интермедиатов (E) с последующим отщеплением молекулы воды от образующихся при этом оксониевых ионов (F) дает карбокатионы (G). Трансформация интермедиатов (G) в соединения (14, 15) аналогична трансформации карбокатиона (A) в продукт реакции (13).

Заключение. Таким образом, нами обнаружено кислотно-катализируемое диспропорционирование циклических β -кетальдегидов в структурно изомерные 3-(гидроксиметил)циклопентеноны – удобные предшественники протаноидов и фитопростанов серии В. Показано, что при наличии электронодонорного алкоксильного заместителя в положении 3' ароматического фрагмента α -цепи диметоксиметильных предшественников 3,7-интерфениленовых протаноидов образующиеся на их основе формилпроизводные в кислой среде спонтанно циклизуются с образованием не описанных 2,3,4,9-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафтален-1-онов.

Экспериментальная часть. Температуры плавления полученных соединений измерены на блоке Voëtius. ИК спектры соединений (14, 15) сняты на приборе FT-IR PerkinElmer Spectrum 100 для образцов в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H (500 МГц) и ^{13}C (125,7 МГц) синтезированных веществ записаны в растворе дейтерохлороформа на спектрометре Bruker Avance-500 с использованием остаточного сигнала растворителя в качестве внутреннего стандарта (7,26 м. д. для ядер ^1H , 77,0 м. д. для ядер ^{13}C). Различение сигналов первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в спектре ^{13}C синтезированных веществ проводилось на основании результатов эксперимента DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). Масс-спектры полученных соединений зарегистрированы на комплексе ВЭЖХ Agilent 1200 с масс-спектрометром типа тройной квадруполь Agilent 6410 в режиме ионизации ESI (электроспрей) с детектированием положительных ионов. Контроль протекания реакций и чистоты всех полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Для хроматографии использовали силикагель Kieselgel 60 HF254 TLC-стандарт (Merck) и Kieselgel 60 (Fluka).

Гидролиз ацеталей (7–9) проводили по методу [10]. К раствору 0,4 ммоль ацеталей (7–9) в смеси ацетон–вода добавили 4–5 капель концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь перемешивали до исчезновения исходных веществ на хроматограмме. Ацетон упаривали в вакууме, остаток растворили в 10 мл хлороформа. Органическую фазу промыли насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия (2×20 мл), а затем водой и сушили сульфатом натрия. После упаривания растворителя в вакууме продукты реакции разделяли и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле.

2-Бензил-3-оксоциклопентан-1-карбальдегид (10). Маслообразное вещество. Выход 68 %. Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.): 1,87–1,94 м (1H), 2,07–2,18 м (2H), 2,39–2,45 м (1H), 2,73–2,77 м (1H), 2,79–2,85 м (2H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{Ph} + 1\text{H}$), 3,10 д. д (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{Ph}$, 2J 14,0, 3J 5,0 Гц), 7,12 уш. д (2H, $\text{H}^{\text{аром}}$ + $\text{H}^{\text{аром}}$, 3J 7,5 Гц), 7,20 т (1H, $\text{H}^{\text{аром}}$, 3J 7,5 Гц), 7,27 т (2H, $\text{H}^{\text{аром}}$ + $\text{H}^{\text{аром}}$, 3J 7,5 Гц), 9,39 д (1H, CHO, 3J 2,5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д.): 21,3 (CH_2), 34,4 (CH_2), 37,0 (CH_2), 51,6 (CH), 53,0 (CH), 126,8 ($\text{CH}_{\text{аром}}$), 128,7 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 129,2 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 138,2 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 200,8 (CHO), 216,2 (C=O).

2-Бензил-3-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-он (13). Маслообразное вещество. Выход 27 %. Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.): 1,57–1,85 широк. сигнал (1H, OH), 2,43–2,45 м (2H, CH_2 цикла), 2,66–2,68 м (2H, CH_2 цикла), 3,57 с (2H, CH_2Ph), 4,54 с (2H, CH_2OH), 7,16–7,18 м ($3\text{H}_{\text{аром}}$), 7,23–7,26 м ($2\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д.): 27,1 (CH_2), 28,8 (CH_2), 33,9 (CH_2), 61,0 (CH_2OH), 126,2 ($\text{CH}_{\text{аром}}$), 128,4 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$), 128,6 ($2\text{CH}_{\text{аром}}$ + C), 139,2 (C), 171,5 (C), 209,1 (C=O). Масс-спектр, m/z : 185 [$\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}$] $^+$ (16 %), 203 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (23,5 %), 225 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ (100 %).

Метил-2-[(3-оксо-2,3,4,9-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафтален-6-ил)окси]ацетат (14). Выход 74 %. Т. пл. 110–112 °С. ИК спектр (ν , см^{-1}): 1763 (C=O сл. эфира, макс.), 1742, 1700, 1670, 1616, 1221 (макс.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.): 2,50–2,52 м (2H, CH_2 пятичлен. цикла), 2,62–2,67 м

(2H, CH₂ пятичлен. цикла), 3,47–3,52 м (2H, CH₂ шестичлен. цикла), 3,68 т (2H, CH₂ шестичлен. цикла, J 5,0 Гц), 3,81 с (3H, CO₂CH₃), 4,63 с (2H, OCH₂), 6,76 д (1H_{аром}, 4J 2,5 Гц), 6,79 д. д (1H_{аром}, 3J 8,5, 4J 2,5 Гц), 7,12 д (1H_{аром}, 3J 8,5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м. д.): 25,8 (CH₂), 29,5 (CH₂), 32,8 (CH₂), 34,7 (CH₂), 52,3 (CO₂CH₃), 65,3 (OCH₂), 113,4 (CH_{аром}), 114,8 (CH_{аром}), 125,2 (C), 129,6 (CH_{аром}), 134,4 (C), 136,3 (C), 156,4 (C), 169,3 (CO₂CH₃), 170,4 (C), 207,9 (C=O). Масс-спектр, m/z : 213 [M – CO₂CH₃]⁺ (42 %), 273 [M + H]⁺ (100 %), 295 [M + Na]⁺ (27 %).

7-(2-Гидроксиэтокси)-2,3,4,9-тетрагидро-1H-циклопента[б]нафтален-1-он (15). Выход 68 %. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1737, 1687, 1653 (макс.), 1611, 1242 (макс.). Спектр ЯМР ¹H (δ, м. д.): 2,08 с (1H, OH), 2,50–2,52 м (2H, CH₂ пятичлен. цикла), 2,62–2,67 м (2H, CH₂ пятичлен. цикла), 3,46–3,51 м (2H, CH₂ шестичлен. цикла), 3,68 т (2H, CH₂ шестичлен. цикла, J 5,0 Гц), 3,96 т (2H, CH₂OH, 3J 4,5 Гц), 4,07 т (2H, OCH₂, 3J 4,5 Гц), 6,78 д (1H_{аром}, 4J 2,5 Гц), 6,80 д. д (1H_{аром}, 3J 8,5, 4J 2,5 Гц), 7,11 д (1H_{аром}, 3J 8,5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м. д.): 25,8 (CH₂), 29,5 (CH₂), 32,8 (CH₂), 34,8 (CH₂), 61,4 (CH₂OH), 69,2 (OCH₂), 113,5 (CH_{аром}), 114,6 (CH_{аром}), 124,4 (C), 129,5 (CH_{аром}), 134,2 (C), 136,4 (C), 157,3 (C), 170,7 (C), 208,1 (C=O). Масс-спектр, m/z : 201 [M – 43]⁺ (18 %), 245 [M + H]⁺ (100 %), 267 [M + Na]⁺ (16 %).

Список использованных источников

- Collins, P. W. Synthesis of Therapeutically Useful Prostaglandin and Prostacyclin Analogs / P. W. Collins, S. W. Djuric // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93, N 4. – P. 1533–1564. <https://doi.org/10.1021/cr00020a007>
- Budev, M. M. Overview of treprostinil sodium for the treatment of pulmonary arterial hypertension / M. M. Budev, O. A. Minai, A. C. Arroliga // *Drugs Today (Barc)*. – 2004. – Vol. 40, N 3. – P. 225–234. <https://doi.org/10.1358/dot.2004.40.3.820086>
- Melian, E. B. Beraprost: a review of its pharmacology and therapeutic efficacy in the treatment of peripheral arterial disease and pulmonary arterial hypertension / E. B. Melian, K. L. Goa // *Drugs*. – 2002. – Vol. 62, N 1. – P. 107–133. <https://doi.org/10.2165/00003495-200262010-00005>
- Analytic review of bimatoprost, latanoprost and travoprost in primary open angle glaucoma / S. Holmstrom [et al.] // *Curr. Med. Res. Opin.* – 2005. – Vol. 21, N 11. – P. 1875–1883. <https://doi.org/10.1185/030079905x65600>
- Curran, M. P. Bimatoprost: a review of its use in open-angle glaucoma and ocular hypertension / M. P. Curran // *Drugs Aging*. – 2009. – Vol. 26, N 12. – P. 1049–1071. <https://doi.org/10.2165/11203210-000000000-00000>
- Tafuprost for glaucoma / M. Papadia [et al.] // *Expert. Opin. Pharmacother.* – 2011. – Vol. 12, N 15. – P. 2393–2401. <https://doi.org/10.1517/14656566.2011.606810>
- Простагландины и их аналоги в репродукции животных и человека / Г. А. Толстиков [и др.] – Уфа, 1989. – 400 с.
- Простаноиды. XI. Синтез некоторых *o*-интерфениленоксааналогов 11-дезоксипростагландина E₁ / Г. А. Толстиков [и др.] // *ЖОРХ*. – 1984. – Т. 20, вып. 11. – С. 2285–2295.
- Пашковский, Ф. С. Синтоны для новых 11-дезоксидеокси-3-окса-3,7-интер-*m*-фениленовых аналогов простагландинов / Ф. С. Пашковский, Д. И. Корнеев, Ф. А. Лахвич // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2019. – Т. 63, № 3. – С. 291–297. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-291-297>
- Синтез этилового эфира (±)-(13,15-дидезокси)-16-метил-9-оксопроста-13(*E,Z*),15(*E*) дисеновой кислоты / Н. С. Востриков [и др.] // *ЖОРХ*. – 2010. – Т. 46, вып. 9. – С. 1303–1306.

References

- Collins P. W., Djuric S. W. Synthesis of Therapeutically Useful Prostaglandin and Prostacyclin Analogs. *Chemical Reviews*, 1993, vol. 93, no. 4, pp. 1533–1564. <https://doi.org/10.1021/cr00020a007>
- Budev M. M., Minai O. A., Arroliga A. C. Overview of treprostinil sodium for the treatment of pulmonary arterial hypertension. *Drugs of Today (Barc)*, 2004, vol. 40, no. 3, pp. 225–234. <https://doi.org/10.1358/dot.2004.40.3.820086>
- Melian E. B., Goa K. L. Beraprost: a review of its pharmacology and therapeutic efficacy in the treatment of peripheral arterial disease and pulmonary arterial hypertension. *Drugs*, 2002, vol. 62, no. 1, pp. 107–133. <https://doi.org/10.2165/00003495-200262010-00005>
- Holmstrom S., Buchholz P., Walt J., Wickstrøm J., Aagren M. Analytic review of bimatoprost, latanoprost and travoprost in primary open angle glaucoma. *Current Medical Research and Opinion*, 2005, vol. 21, no. 11, pp. 1875–1883. <https://doi.org/10.1185/030079905x65600>
- Curran M. P. Bimatoprost: a review of its use in open-angle glaucoma and ocular hypertension. *Drugs and Aging*, 2009, vol. 26, no. 12, pp. 1049–1071. <https://doi.org/10.2165/11203210-000000000-00000>
- Papadia M., Bagnis A., Scotto R., Traverso C. E. Tafuprost for glaucoma. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*, 2011, vol. 12, no. 15, pp. 2393–2401. <https://doi.org/10.1517/14656566.2011.606810>
- Tolstikov G. A., Miftakhov M. S., Lazareva D. N., Pomoinetskii V. D., Sidorov N. N. *Prostaglandins and their analogues in reproduction of animals and humans*. Ufa, 1989. 400 p. (in Russian).
- Tolstikov G. A., Miftakhov M. S., Adler M. E., Sidorov N. N. Prostanoids. XI. Synthesis of some *o*-interphenylene-oxa-analogues of 11-deoxyprostaglandin E₁. *Zhurnal Organicheskoi Khimii = Russian Journal of Organic Chemistry*, 1984, vol. 20, no. 11, pp. 2285–2295 (in Russian).

9. Pashkovsky F. S., Korneev D. I., Lakhvich F. A. Synthons for new 11-deoxy-3-oxa-3,7-inter-*m*-phenylene prostaglandin analogues. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 3, pp. 291–297 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-291-297>

10. Vostrikov N. S., Loza V. V., Ivanova N. A., Miftakhov M. S. Synthesis of Ethyl (\pm)-(13,15-dideoxy)-16-methyl-9-oxoprostano-13(*E,Z*),15(*E*)-dienoate. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2010, vol. 46, no. 9, pp. 1301–1304. <https://doi.org/10.1134/s107042801009006x>

Информация об авторах

Пашковский Феликс Сигизмундович – канд. хим. наук, заведующий лабораторией. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pashkovsky61@mail.ru.

Корнеев Дмитрий Игоревич – магистр хим. наук, мл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nocterumm@gmail.com.

Лажвич Федор Адамович – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lakhvich@iboch.by.

Information about the authors

Pashkovsky Felix S. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pashkovsky61@mail.ru.

Korneev Dmitry I. – Master of Chemistry, Junior researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nocterumm@gmail.com.

Lakhvich Fedor A. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lakhvich@iboch.by.

БИОЛОГИЯ**BIOLOGY**

УДК 575.224:631.531:582.475.4:635.92

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-708-714>

Поступило в редакцию 07.10.2021

Received 07.10.2021

**А. Ф. Келько¹, М. О. Слесаренко¹, Р. И. Караневский¹,
член-корреспондент В. И. Торчик²**

¹Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

²Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МУТАГЕНОВ НА ВСХОЖЕСТЬ СЕМЯН, РОСТ
И ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕКОРАТИВНЫХ ПРИЗНАКОВ В СЕМЕННОМ ПОТОМСТВЕ
У ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *PINUS* L.**

Аннотация. Дана оценка влияния различных концентраций химических мутагенов на всхожесть семян, рост и проявление декоративных признаков в семенном потомстве сосны горной (*Pinus mugo* Turra), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и «ведьминой метлы» («ВМ») сосны обыкновенной. В качестве мутагенов использовали 0,1 %-ный водный раствор колхицина, а также 0,1; 0,5 и 1,0 %-ные водные растворы диметилсульфата (ДМС). Установлена видоспецифичность влияния химических мутагенов на всхожесть семян. Так, обработка семян сосны горной водными растворами колхицина и ДМС оказала некоторое стимулирующее влияние на всхожесть. Напротив, всхожесть семян сосны обыкновенной и семян, собранных с «ВМ» сосны обыкновенной, снижалась с увеличением концентрации ДМС в растворе. Среди потомства, полученного с использованием химических мутагенов, выявлены экземпляры с изменениями силы роста в сторону карликовости, особенностей ветвления, которые проявлялись в виде нарушения апикального доминирования и усиления побегообразования, изменениями окраски хвои, в том числе зимним изменением окраски разной интенсивности от зеленой к желтой, бронзовой или бронзово-желтой. В результате исследований отобрано 363 экземпляра с нетипичными признаками для дальнейшей селекционной работы.

Ключевые слова: сосна горная, *Pinus mugo*, сосна обыкновенная, *Pinus sylvestris*, химический мутагенез, колхицин, диметилсульфат, селекция, декоративные формы

Для цитирования. Влияние химических мутагенов на всхожесть семян, рост и проявление декоративных признаков в семенном потомстве у представителей рода *Pinus* L. / А. Ф. Келько [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 708–714. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-708-714>

Hanna F. Kelko¹, Maryia A. Slesarenka¹, Ruslan I. Karaneuski¹, Corresponding Member Uladzimir I. Torchyk²

¹Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²Prezidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**INFLUENCE OF THE CHEMICAL MUTAGENS ON THE SEED GERMINATION, THE GROWTH
AND MANIFESTATION OF DECORATIVE CHARACTERISTICS IN THE SEED OFFSPRING
OF THE REPRESENTATIVES OF THE GENUS *PINUS* L.**

Abstract. The influence of various concentrations of chemical mutagens on the seed germination, the growth and manifestation of decorative traits in the seed offspring of mountain pine (*Pinus mugo* Turra), Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), and Scots pine “witch’s broom” (“WB”) is assessed. A 0.1 % aqueous solution of colchicine, as well as 0.1, 0.5, and 1.0 % aqueous solutions of dimethyl sulfate (DMS) was used as mutagens. The species-specificity of the influence of chemical mutagens on the seed germination was established. Thus, the treatment of mountain pine seeds with aqueous solutions of colchicine and DMS had some stimulating influence on their germination. On the contrary, the germination of the Scots pine seeds and the seeds collected from the Scots pine “WB” decreased with increasing the DMS concentration in the solution. Among the offspring obtained using chemical mutagens, specimens were identified with changes in the growth strength towards dwarfism, the branching features of which manifested themselves in the form of apical dominance violation and shoot formation growth, with changes in the color of needles, including winter color changes of different-intensity color from green to yellow, bronze or bronze yellow. As a result of the research, 363 specimens with atypical traits were selected for further breeding work.

Keywords: mugo pine, *Pinus mugo*, Scots pine, *Pinus sylvestris*, chemical mutagenesis, colchicine, dimethyl sulfate, selection, cultivars

For citation. Kelko H. F., Slesarenka M. A., Karaneuski R. I., Torchuk U. I. Influence of the chemical mutagens on the seed germination, the growth and manifestation of decorative characteristics in the seed offspring of the representatives of the genus *Pinus* L. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 708–714 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-708-714>

Введение. Хвойные растения выполняют важную роль в создании комфортной среды проживания населения. В то же время наблюдающиеся изменения экологических условий произрастания растений в населенных пунктах требуют быстрого обновления ассортимента декоративных растений и совершенствования агротехники их выращивания. Увеличение перечня используемых в озеленении декоративных древесных растений в Беларуси до недавнего времени осуществлялось путем интродукции, которая включает привлечение перспективного материала, оценку зимостойкости, устойчивости к болезням и вредителям, разработку технологии получения посадочного материала и другие исследования [1]. Очевидно, что предпочтительным является использование сортов отечественной селекции, изначально более устойчивых в местных условиях, что позволяет также решать вопросы импортозамещения.

Новые сорта растений, в том числе и декоративные формы хвойных, получают путем отбора спонтанных соматических мутаций, возникших на растениях в естественных условиях или массовых посевах в питомнике. Однако наиболее быстрый путь – индуцированный мутагенез, воздействие на семенной или вегетативный материал физическими или химическими мутагенами, которые вызывают у растений новые полезные признаки [2–4]. Характер изменений, возникающих под действием химических мутагенов, принципиально не отличается от подобных изменений, полученных действием экстремальных значений факторов окружающей среды (температура, свет, элементы питания), однако по частоте и спектру изменений химические мутагены более эффективны [5], что позволяет сократить временные сроки и материальные затраты при решении селекционных задач. Наряду с этим необходимо отметить, что химические мутагены могут как индуцировать изменения, имеющие хозяйственное значение, так и вызывать гибель исходного материала или получение нежизнеспособных экземпляров. Кроме того, частота и характер вызываемых мутаций зависит от вида или сорта растений, а также от типа используемого мутагена [2; 6].

В качестве химических мутагенов чаще всего используются растворы колхицина в концентрациях от 0,002 до 0,5 % в зависимости от вида растения и обрабатываемого материала, диметилсульфата (ДМС), нитрозометилмочевины (0,005–0,1 %), этилметансульфоната и других веществ [7–9] при различной экспозиции (от 12 до 24 ч). Эти мутагены легко вступают в реакцию с белковыми молекулами, вызывая изменения на молекулярном уровне, причем восприимчивость к мутагенам является видоспецифичной.

Поэтому целью настоящей работы было определение специфики влияния некоторых мутагенов на семенной материал представителей рода *Pinus* L., выявление его чувствительности к определенным дозам и установление диапазона концентраций мутагенных веществ, которые стимулируют появление новых признаков у потомства.

Материалы и методы исследования. Объектами исследований служили семена сосны горной, сосны обыкновенной и «ведьминой метлы» («ВМ») сосны обыкновенной. Сбор шишек проводили во II декаде января. Извлеченные во II декаде февраля семена замачивали на сутки в талой воде, а затем помещали на ледник для стратификации. Перед посевом, который проводили в III декаде мая, семена замачивали в 0,1 %-ном водном растворе колхицина, 0,1; 0,5 и 1,0 %-ных растворах ДМС. Контролем служили семена, замоченные в дистиллированной воде. Продолжительность обработки составляла 12 ч.

Посевы выполняли в условиях открытого грунта в 2-кратной повторности по 100 семян. В качестве субстрата использовали смесь верхового торфа и листовой земли (1 : 1 по объему). Всходы для защиты от солнечных ожогов притеняли.

Оценку грунтовой всхожести семян проводили на 30-й день после посева [10]. В сентябре сеянцы высаживались в контейнеры в смесь верхового торфа и листовой земли. Следующей весной проводили учет сохранности сеянцев, измеряли их высоту, оценивали морфологические признаки и количество растений, нетипичных по окраске и форме хвои, силе роста, характеру

ветвления, габитусу. Анализ полученных данных выполняли с помощью методов математической статистики – описательная статистика, тесты Колмогорова–Смирнова и Шапиро–Уилка для проверки на соответствие распределения показателей нормальному закону, U -критерий Манна–Уитни для установления значимости различий между двумя независимыми выборками [11; 12].

Результаты и их обсуждение. Результаты исследования (табл. 1) свидетельствуют, что при увеличении концентрации ДМС до 1,0 % семена сосны обыкновенной практически полностью теряют всхожесть, тогда как обработка семян 0,1 %-ным раствором препарата существенного влияния на всхожесть не оказала. Не оказал влияния на всхожесть семян сосны обыкновенной и «ВМ» сосны обыкновенной 0,1 %-ный раствор колхицина. У семян сосны горной после обработки растворами ДМС наблюдалось некоторое стимулирование прорастания. Различие с контролем находилось в пределах 6,5–11,5 % в зависимости от концентрации раствора. Обработка семян сосны горной 0,1 %-ным раствором колхицина оказала стимулирующий эффект, о чем свидетельствует увеличение средней всхожести на 24 %. Подобное действие ДМС на всхожесть семян некоторых видов было отмечено ранее и другими исследователями [13]. В то же время семена сосны обыкновенной и «ВМ» сосны обыкновенной проявляют высокую чувствительность к обработке ДМС, что сказывается на их всхожести. Полученные результаты подтверждают установленный ранее другими исследователями факт о видоспецифичности влияния мутагенов на всхожесть семян [9; 14].

Т а б л и ц а 1. Влияние различных концентраций химических мутагенов на всхожесть семян представителей рода *Pinus* L.

Table 1. Influence of different concentrations of chemical mutagens on seed germination of representatives of the genus *Pinus* L.

Вариант опыта Experience option	Концентрация раствора, % Solution concentration, %	Всхожесть семян, % Seed germination, %		
		сосны горной mountain pine	сосны обыкновенной scots pine	«ВМ» сосны обыкновенной “WB” scots pine
Дистиллированная вода (контроль)	—	23,0	75,0	66,0
ДМС	0,1	32,0	83,5	72,0
	0,5	34,5	22,0	51,5
	1,0	29,5	5,5	12,0
Колхицин	0,1	47,0	71,5	61,0

Т а б л и ц а 2. Влияние химических мутагенов на высоту сеянцев у представителей рода *Pinus* L.

Table 2. Effect of chemical mutagens on seedling height in representatives of the genus *Pinus* L.

Опытное растение Experienced plant	Средняя высота сеянцев, см Average height of seedlings, cm				
	Контроль Control	ДМС Dimethyl sulphate			0,1 %-ный р-р колхицина 0.1 % solution of colchicine
		0,1 %-ный р-р 0.1 % solution	0,5 %-ный р-р 0.5 % solution	1,0 %-ный р-р 1.0 % solution	
Сосна горная	$\frac{3,7 \pm 0,2}{38,1}$ <i>ab</i>	$\frac{3,7 \pm 0,2}{40,3}$ <i>a</i>	$\frac{3,2 \pm 0,2}{43,4}$ <i>abc</i>	$\frac{3,2 \pm 0,2}{43,5}$ <i>bc</i>	$\frac{3,1 \pm 0,1}{40,6}$ <i>c</i>
Сосна обыкновенная	$\frac{11,9 \pm 0,3}{35,4}$ <i>a</i>	$\frac{11,1 \pm 0,3}{36,0}$ <i>ab</i>	$\frac{10,9 \pm 0,6}{34,1}$ <i>ab</i>	$\frac{10,7 \pm 0,6}{19,2}$ <i>ab</i>	$\frac{10,2 \pm 0,3}{33,2}$ <i>b</i>
Сосна обыкновенная («ВМ»)	$\frac{10,4 \pm 0,4}{42,5}$ <i>a</i>	$\frac{9,6 \pm 0,4}{44,5}$ <i>a</i>	$\frac{9,6 \pm 0,5}{48,6}$ <i>a</i>	$\frac{9,6 \pm 0,7}{36,1}$ <i>a</i>	$\frac{10,0 \pm 0,4}{37,5}$ <i>a</i>

П р и м е ч а н и я. В числителе – $M \pm m$, где M – среднее значение, m – ошибка среднего; в знаменателе – V – коэффициент вариации. Средние значения высот для одного вида, отмеченные разными буквами, различаются значительно при $p < 0,05$.

N o t e s. In the numerator – $M \pm m$, where M – mean, m – error of the mean; in the denominator – V – coefficient of variation. The mean values of heights for one species, marked with different letters, differ significantly at $p < 0.05$.

Наряду с влиянием химических мутагенов на всхожесть семян опытных растений отмечено их влияние и на высоту полученных сеянцев. Так, обработка семян 0,1 %-ным раствором колхицина ведет к снижению высоты сеянцев сосны горной (табл. 2).

Исследования показали, что распределение сеянцев сосны горной по высоте подчиняется закону нормального распределения (рис. 1).

При этом наибольшее количество сеянцев в контрольном варианте оказалось в высотном интервале 3,0–4,0 см. Он был принят за средний при оценке высоты сеянцев, полученных из семян, обработанных мутагенами (табл. 3).

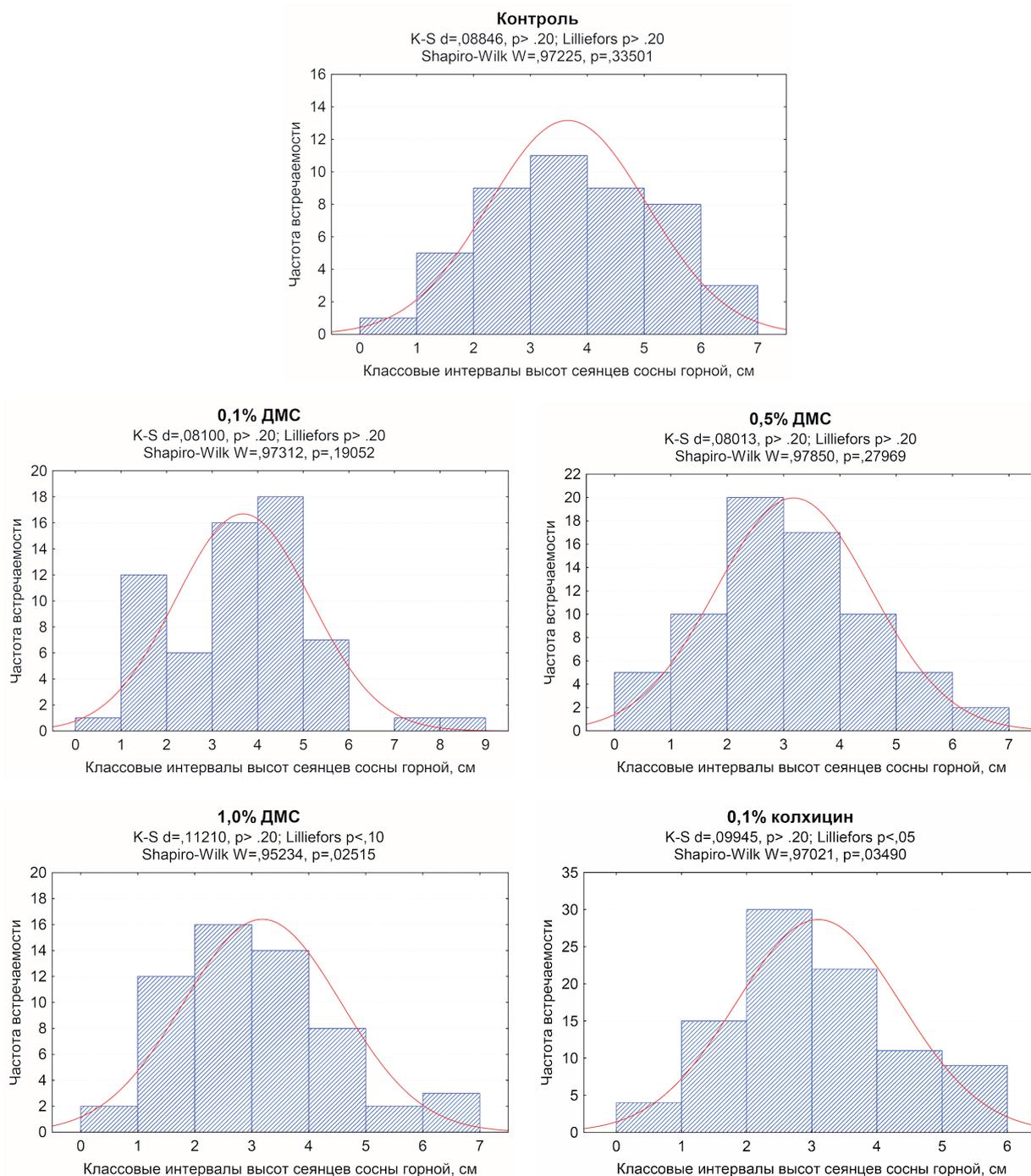


Рис. 1. Влияние химических мутагенов на распределение сеянцев сосны горной по высоте

Fig. 1. Influence of chemical mutagens on the distribution of mountain pine seedlings by height

Т а б л и ц а 3. Влияние химических мутагенов на распределение сеянцев сосны горной по интервалам высот

T a b l e 3. Influence of chemical mutagens on the distribution of mountain pine seedlings over height intervals

Высота сеянцев, см Seedling height, cm	Доля сеянцев, включенных в интервал высот, % Proportion of seedlings included in the height interval, %				
	Контроль Control	ДМС Dimethyl sulphate			0,1 %-ный р-р колхицина 0.1 % solution of colchicine
		0,1 %-ный р-р 0.1 % solution	0,5 %-ный р-р 0.5 % solution	1,0 %-ный р-р 1.0 % solution	
≤3,0	32,7	30,6	50,6	52,7	53,9
3,1–4,0	23,9	25,8	24,6	24,6	24,2
>4,0	43,4	43,6	24,8	22,7	21,9

Т а б л и ц а 4. Распределение сеянцев сосны обыкновенной и «ВМ» сосны обыкновенной по интервалам высот

T a b l e 4. Distribution of Scots pine seedlings and “WB” Scots pine seedlings by height intervals

Высота сеянцев, см Seedling height, cm	Доля сеянцев, включенных в интервал высот, % Proportion of seedlings included in the height interval, %				
	Контроль Control	ДМС Dimethyl sulphate			0,1 %-ный р-р колхицина 0.1 % solution of colchicine
		0,1 %-ный р-р 0.1 % solution	0,5 %-ный р-р 0.5 % solution	1,0 %-ный р-р 1.0 % solution	
<i>Сеянцы сосны обыкновенной</i>					
≤10,0	33,7	41,8	38,1	36,3	46,2
10,1–15,0	44,4	38,8	52,4	63,7	44,8
>15,0	21,9	19,9	9,5	0	9,0
<i>Сеянцы «ВМ» сосны обыкновенной</i>					
≤10,0	54,2	53,8	57,3	52,2	59,6
10,1–15,0	28,6	34,8	27,2	47,8	26,6
>15,0	17,2	11,4	15,5	0	13,8

Установлено, что 0,1 %-ный раствор ДМС не оказал влияния на распределение сеянцев сосны горной по высоте по сравнению с контролем. Однако увеличение концентрации ДМС до 0,5 и 1,0 % привело к более выраженному снижению высоты потомства. Более 50 % сеянцев оказались ниже 3 см, что примерно на 20 % больше, чем в контроле. Аналогичный результат получен и в варианте с 0,1 %-ным раствором колхицина.

Замачивание семян сосны обыкновенной в растворах мутагенов также привело к снижению высоты сеянцев (табл. 4).

При этом отмечено значительное уменьшение, вплоть до нуля, доли сеянцев выше 15 см после предпосевной обработки 0,5 и 1,0 %-ными растворами ДМС и 0,1 %-ным раствором колхи-



Рис. 2. Двухлетние сеянцы сосны горной (a) и сосны обыкновенной (b) с измененной зимней окраской хвои (0,1 %-ный раствор ДМС)

Fig. 2. Two-year-old mountain pine seedlings (a) and Scots pine (b) with altered winter color of needles (0.1 % DMS solution)

цина. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении сеянцев, полученных из семян «ВМ» сосны обыкновенной. При этом для большинства сеянцев из семян «ВМ» в целом характерен более медленный рост, что вело к формированию карликовых растений, по сравнению с сеянцами, полученными из семян, собранных с нормальной части кроны.

Это подтверждает мутационное происхождение «ВМ» сосны обыкновенной, которая была отобрана в качестве объекта исследования. Подобная закономерность выявлена ранее у семенного потомства многих «ВМ» сосны обыкновенной, обнаруженных на территории Беларуси [15], что позволило получить ряд сортов отечественной селекции.

Среди полученных в процессе исследований сеянцев выявлены экземпляры, для которых характерно зимнее изменение окраски хвои на желтую разной интенсивности, бронзовую или бронзово-желтую. Причем у отдельных растений в период вегетации отмечалось сохранение желтой окраски на кончиках хвои прошлого года (рис. 2).

В потомстве сосны обыкновенной и, в большей степени, «ВМ» сосны обыкновенной были получены также экземпляры с нетипичным ветвлением, которое проявлялось в усилении побегообразования и нарушении апикального доминирования.

Заключение. В результате выполненной работы установлено влияние различных концентраций химических мутагенов на всхожесть семян и морфологические характеристики семенного потомства сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), сосны горной (*Pinus mugo* Turra) и «ведьминой метлы» («ВМ») сосны обыкновенной. Обработка семян сосны горной 0,1 %-ным водным раствором колхицина, а также 0,1; 0,5 и 1,0 %-ными растворами ДМС оказала некоторое стимулирующее влияние на всхожесть. В то же время при увеличении концентрации раствора ДМС происходило снижение всхожести семян сосны обыкновенной и «ВМ» сосны обыкновенной, вплоть до полной гибели.

Установлено увеличение доли сеянцев сосны горной и сосны обыкновенной с замедленным по сравнению с контролем ростом. Отмечено, что для большинства сеянцев, полученных из семян «ВМ» сосны обыкновенной, в целом характерен более медленный рост по сравнению с сеянцами из семян, собранных с нормальной части кроны, а предпосевная обработка таких семян химическими мутагенами способствует увеличению доли низкорослых сеянцев.

В процессе исследований сформирован селекционный фонд сеянцев с нетипичным ветвлением и окраской хвои, включающий 21 сеянец сосны горной, 80 сосны обыкновенной и 262 сеянца из семян «ВМ» сосны обыкновенной.

Список использованных источников

1. Карпун, Ю. Н. Основы интродукции растений / Ю. Н. Карпун // Hortus botanicus. – 2004. – № 2. – С. 17–32.
2. Бавтуго, Г. А. Использование экспериментального мутагенеза в селекции плодово-ягодных растений / Г. А. Бавтуго, И. Э. Бученков // Обогащение и сохранение генофонда на основе повышения биологического потенциала растительных ресурсов: сб. науч. тр. – Минск, 2000. – С. 18–25.
3. Березина, Н. М. Предпосевное облучение семян сельскохозяйственных растений / Н. М. Березина, Д. А. Каушанский. – М., 1975. – 264 с.
4. Химические супермутагены в селекции: сб. ст. – М., 1975. – 359 с.
5. Бученков, И. Э. Особенности изменчивости признаков у мутантов смородины и крыжовника / И. Э. Бученков, В. Н. Кавцевич // Изучение биоразнообразия флоры Беларуси и обогащение генофонда культурных растений на основе искусственного формообразования: материалы межвузовского семинара ботанических кафедр по проблеме биоразнообразия флоры и селекции культурных растений (Минск, 24–26 апреля 2003 г.). – Минск, 2003. – С. 52–58.
6. Равкин, А. С. О частоте соматических мутаций черной смородины при индуцированном мутагенезе / А. С. Равкин // Докл. ТСХА. – 1972. – Вып. 186. – С. 179–184.
7. Изучение влияния обработок водным раствором колхицина на изменение признаков у двух садовых групп львиного зева (*Antirrhinum majus* L.) / А. В. Исачкин [и др.] // Изв. ТСХА. – 2014. – Вып. 4. – С. 5–17.
8. Кудина, Г. А. Химические мутагены в селекции цветочно-декоративных растений / Г. А. Кудина // Промышленная ботаника. – 2006. – Вып. 6. – С. 116–120.
9. Suprasanna, P. Induced mutations and crop improvement / P. Suprasanna, S. J. Mirajkar, S. G. Bhagwat // Plant Biology and Biotechnology. Vol. I: Plant Diversity, Organization, Function and Improvement; eds.: B. Bahadur [et al.]. – New Delhi, 2015. – P. 593–617. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2286-6_23
10. Новиков, А. И. Влияние сортирования семян сосны обыкновенной по цвету и размерам на их грунтовую всхожесть в контейнерах / А. И. Новиков // Хвойные boreальной зоны. – 2019. – Т. 37, № 5. – С. 313–319.
11. Малета, Ю. С. Непараметрические методы статистического анализа в биологии и медицине / Ю. С. Малета, В. В. Тарасов. – М., 1982. – 178 с.

12. Рокицкий, П. Ф. Биологическая статистика / П. Ф. Рокицкий. – 3-е изд. – Минск, 1973. – 320 с.
13. Орлова, Т. Г. Изменчивость сеянцев *Aster dumosus* L. ‘Blue Bouquet’ под влиянием диметилсульфата / Т. Г. Орлова // Промышленная ботаника. – 2003. – Вып. 3. – С. 171–174.
14. Антонюк, Н. М. Изучение реакции декоративных растений на воздействие облучением и химическими мутагенами / Н. М. Антонюк // Химические супермутagens в селекции / отв. ред. И. А. Рапопорт. – М., 1975. – С. 331–336.
15. Торчик, В. И. Перспективы использования спонтанных соматических мутаций в селекции декоративных форм сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) / В. И. Торчик // Наука и инновации. – 2011. – № 8 (102). – С. 67–70.

References

1. Karpun Yu. N. The main problems of introduction. *Hortus botanicus*, 2004, no. 2, pp. 17–32 (in Russian).
2. Bavtuto G. A., Buchenkov I. E. The use of experimental mutagenesis in the selection of fruit and berry plants. *Obogashchenie i sokhranenie genofonda na osnove povysheniya biologicheskogo potentsiala rastitel'nykh resursov: sbornik nauchnykh trudov* [Enrichment and preservation of the gene pool based on increasing the biological potential of plant resources: collection of scientific works]. Minsk, 2000, pp. 18–25 (in Russian).
3. Berezina N. M., Kaushanskiy D. A. *Presowing irradiation of seeds of agricultural plants*. Moscow, 1975. 264 p. (in Russian).
4. Rapoport I. A., ed. *Chemical supermutagens in breeding: collection of articles*. Moscow, 1975. 359 p. (in Russian).
5. Buchenkov I. E., Kavtsevich V. N. Features of variability of traits in mutants of currant and gooseberry. *Izuchenie bioraznoobraziya flory Belarusi i obogashchenie genofonda kul'turnykh rasteniy na osnove iskusstvennogo formoobrazovaniya: materialy mezhvuzovskogo seminaru botanicheskikh kafedr po problem bioraznoobraziya flory i seleksii kul'turnykh rasteniy (Minsk, 24–26 aprelya 2003 goda)* [The study of the biodiversity of the flora of Belarus and the enrichment of the gene pool of cultivated plants on the basis of artificial shaping: materials of the interuniversity seminar of botanical departments on the problem of flora biodiversity and breeding of cultivated plants (Minsk, April 24–26, 2003)]. Minsk, 2003, pp. 52–58 (in Russian).
6. Ravkin A. S. On the frequency of somatic mutations in black currant in induced mutagenesis. *Doklady TSKHA* [Reports of Timiryazev Agricultural Academy], 1972, vol. 186, pp. 179–184 (in Russian).
7. Isachkin A. V., Solov'ev A. A., Khanbabaeva O. Ye., Bogdanova V. D., Zarenkova Ye. G. Study of the effect of treatments with an aqueous solution of colchicine on changes in traits in two garden groups of snapdragons (*Antirrhinum majus* L.). *Izvestiya TSKHA* [Bulletin of Timiryazev Agricultural Academy], 2014, no. 4, pp. 5–17 (in Russian).
8. Kudina G. A. Chemical mutagens in flower-ornamental plant selection. *Promyshlennaya botanika* [Industrial botany], 2006, no. 6, pp. 116–120 (in Russian).
9. Suprasanna P., Mirajkar S. J., Bhagwat S. G. Induced mutations and crop improvement. *Plant Biology and Biotechnology. Vol. I: Plant Diversity, Organization, Function and Improvement*. New Delhi, 2015, pp. 593–617. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2286-6_23
10. Novikov A. I. Germination in containers of Scots pine seeds: effect of grading by colour and size. *Khvoynye boreal'noy zony* [Conifers of the boreal zone], 2019, vol. 37, no. 5, pp. 313–319 (in Russian).
11. Maleta Yu. S., Tarasov V. V. *Nonparametric methods of statistical analysis in biology and medicine*. Moscow, 1982. 178 p. (in Russian).
12. Rokitskiy P. F. *Biological statistics*. 3rd ed. Minsk, 1973. 320 p. (in Russian).
13. Orlova T. G. Variation of the seedlings of *Aster dumosus* L. ‘Blue Bouquet’ induced by dimethylsulphate. *Promyshlennaya botanika* [Industrial botany], 2003, no. 3, pp. 171–174 (in Russian).
14. Antonyuk N. M. Study of the reaction of ornamental plants to exposure to radiation and chemical mutagens. *Khimicheskie supermutageny v seleksii: sbornik nauchnykh trudov* [Chemical supermutagens in breeding: collection of scientific works]. Moscow, 1975, pp. 331–336 (in Russian).
15. Torchik V. I. Prospects for the use of spontaneous somatic mutations in the selection of decorative forms of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Nauka i innovatsii* [Science and innovations], 2011, no. 8 (102), pp. 67–70 (in Russian).

Информация об авторах

Келько Анна Федоровна – канд. биол. наук, заведующий лабораторией. Центральный ботанический сад НАН Беларуси (ул. Сурганова, 2в, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna.kelko@inbox.ru.

Слесаренко Мария Олеговна – мл. науч. сотрудник. Центральный ботанический сад НАН Беларуси (ул. Сурганова, 2в, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: slesarenko.maryia@mail.ru.

Караневский Руслан Игоревич – мл. науч. сотрудник. Центральный ботанический сад НАН Беларуси (ул. Сурганова, 2в, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ruskar1992@mail.ru.

Торчик Владимир Иванович – член-корреспондент, д-р биол. наук, академик-секретарь. Президиум НАН Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dendro@tut.by.

Information about the authors

Kelko Hanna F. – Ph. D. (Biology), Head of the Laboratory. Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2v, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna.kelko@inbox.ru.

Slesarenka Maryia A. – Junior researcher. Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2v, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: slesarenko.maryia@mail.ru.

Karaneuski Ruslan I. – Junior researcher. Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus (2v, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ruskar1992@mail.ru.

Torchik Uladzimir I. – Corresponding Member, D. Sc. (Biology), Academic Secretary. Prezidium of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dendro@tut.by.

For citation. Chueshova N. V., Cheshik I. A., Nadyrov E. A., Nikolaev V. I., Kirilenko S. I., Rozhin V. V., Kondrachuk A. N., Serdyuchenko N. S. Analysis of the cellular composition of the native auto-transplantation mixture used for plastics of bone tissue defects. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 715–723 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-715-723>

Введение. Костная пластика является ключевым этапом ряда операций, выполняемых в травматолого-ортопедических, нейрохирургических, челюстно-лицевых отделениях. В качестве пластического материала может быть использован костный аутотрансплантат, аллотрансплантат, ксенотрансплантат, синтетическая костная ткань и ее производные [1; 2]. Каждая группа трансплантатов имеет свои плюсы и минусы, в настоящее время не существует «идеального» трансплантата, который имел бы явные преимущества перед остальными. По этой причине проводятся многочисленные исследования по разработке универсального или подходящего для конкретного оперативного вмешательства трансплантата.

Метод костной пластики местным аутотрансплантатом в виде костной стружки используется в основном в челюстно-лицевой хирургии, где костная ткань после рассверливания канала используется для подготовки ложа перед имплантацией штифта. Для сбора костной стружки разработаны и запатентованы специальные устройства, представляющие из себя колбы с фильтрующим элементом внутри [3–5].

Большая часть исследований костной стружки сводится к изучению ее гистологического строения и характеризуют ее как остеогенную ткань благодаря наличию сохранившихся остеобластов и остеоцитов [6; 7]. Реже костная стружка используется в нейрохирургии, травматологии и ортопедии. Ряд исследований не нашел преимуществ у костной стружки против местного трансплантата в виде костных чипсов, но и не выявил отрицательных сторон у этого вида трансплантата. Проводилось гистологическое изучение костной стружки, полученной при резекции костной ткани позвонка, результаты которого были аналогичными исследованиям при резекции костной ткани верхней и нижней челюстей. Исследование жизнеспособности остеобластов костных чипсов культуральным методом показало значительное превосходство их остеогенных свойств по сравнению с остеобластами костной стружки (100 % пассаж остеобластов в течение в среднем 5,6 суток по сравнению с 57 % пассажа в среднем за 14,8 дней). Неоднозначность полученных данных в различных исследованиях как *in vitro*, так и *in vivo* не позволяет сделать заключение об эффективности данного вида костной пластики и требует дальнейшего изучения этого вида трансплантата [8; 9].

Для исключения осложнений, связанных с забором аутотрансплантата, сокращения числа случаев использования аллокости и улучшения результатов костной пластики, нами разработан метод получения нативной трансплантационной аутосмеси (НТА) – гетерогенной пластинчатой массы, состоящей преимущественно из костных балок с остеобластами, очагов лимфоидного и миелоидного кроветворения и, возможно, мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК) пациента [10; 11].

ММСК обладают значительной пластичностью и способностью дифференцироваться в различные типы клеточных линий: жировую, хондрогенную, остеогенную, миогенную и в другие направления дифференцировки [12]. Учитывая характер получения НТА (механическое, термическое воздействие), обоснован вопрос об оценке жизнеспособности предложенного трансплантата. Одним из таких показателей является выживаемость клеток НТА в течение нескольких суток (когда начинается врастание вновь образованных кровеносных сосудов) и, в частности, выделенных из нее ММСК – клеток предшественников остеобластов, которые должны определять остеогенный эффект костной пластики.

Цель работы – определить иммунофенотипические характеристики клеток нативной трансплантационной аутосмеси и их выживаемость в различные сроки наблюдения.

Материалы и методы исследования. Источником костного аутотрансплантата являлась НТА, полученная в результате фильтрации аспирата из раны, образующегося при резекции костной ткани хирургической высокооборотистой костной фрезой. На первом этапе образуется гетерогенная жидкая масса, на втором – под воздействием вакуума осуществляется аспирация этой массы из раны в «устройство для фильтрации костной стружки», в котором происходит ее сепарация.

рация на жидкую и условно твердую составляющие (пат. ВУ № 11383, пат. ВУ № 22923). После окончания работы костной фрезой, фильтр отсоединяется от вакуума, разбирается. Из фильтрующего элемента извлекается пластичная гетерогенная масса красного цвета – НТА, которая представляет из себя фрагменты разрушенной кости, красный и желтый костный мозг, соединительную ткань, периферическую кровь. НТА сохраняется в стерильных условиях во влажной среде до выполнения костной пластики [10; 11].

Для оценки жизнеспособности клеточного состава полученную НТА измельчали в 10 %-ной сыворотке крупного рогатого скота и фильтровали через нейлоновый фильтр с диаметром пор 70 мкм (Sarstedt, Германия). Фильтрат переносили в стерильные полипропиленовые пробирки (15 мл), содержащие 10 мл полной культуральной среды (RPMI; 25 мМНЕРЕС; 100 Ед/мл пенициллин; 100 мкг/мл стрептомицин; 0,25 мкг/мл амфотерицин-В; 10 % инактивированной эмбриональной телячьей сыворотки, HyClon) и инкубировали при 37 °С в CO₂-инкубаторе [13]. На 1-е, 2-е и 3-и сутки проводили анализ жизнеспособности суспензии клеток НТА используя 5 мкл конъюгата Annexin-V-Fitc в комбинации с 10 мкл ДНК красителя – propidiumiodide (PI, 50 мкг/мл) [14].

Для гистологического исследования полученный материал фиксировали в 10 %-ном растворе нейтрального формалина в течение 48 ч. Проводка полученного материала производилась на тканевом процессоре Microm STP-120 (Thermo Scientific, Германия) по протоколу, после чего изготавливали гистологические блоки. Гистологические срезы толщиной 4–5 мкм окрашивали гематоксилином и эозином. Цитологические препараты окрашивали и фиксировали в фиксаторе-красителе Май–Грюнвальд, затем окрашивали по Романовскому–Гимзе. Всего было исследовано 8 образцов НТА от пациентов в возрасте от 35 до 60 лет.

Изучение клеточного состава НТА проводили путем изучения ММСК, полученных из фильтрата НТА. Протокол выделения ММСК включал несколько последовательных стадий. Костный материал подвергали ферментативной обработке в течение 40 мин 0,1 %-ной коллагеназой I типа. Полученную клеточную взвесь промывали фосфатным буфером с 10 %-ной эмбриональной телячьей сывороткой (FBS, Химмедсинтез) и фильтровали. Фильтрат центрифугировали на градиенте плотности Histopaque-1077 (плотность 1,077 г/мл) при комнатной температуре в течение 30 мин при 600 g, в результате чего получали кольцо мононуклеарных клеток. Полученную суспензию клеток однократно отмывали в среде DNEM/F-12 путем центрифугирования при 300 g в течение 5 мин. Осадок клеток ресуспензировали в полной культуральной среде DNEM/F-12 с 10 % FBS. Клетки культивировали во флаконах T-75 в CO₂-инкубаторе при 37 °С, меняя среду каждые 2–3 дня. Морфологию клеток при культивировании оценивали с помощью инвертированного микроскопа Leica DMIL (Wetzlar, GmbH). После формирования 70–80 % конфлюэнтного монослоя клетки снимались с поверхности пластика обработкой 0,25 %-ным трипсином в течение 5 мин и отмывались в растворе фосфатно-солевого буфера.

Оценку чистоты полученной культуры и идентификацию ММСК путем иммунофенотипирования клеток методом проточной цитометрии с использованием моноклональных антител – CD105, CD73, CD90, CD14, CD34, CD133 человека (Elabscience), конъюгированных с флуорохромом в концентрации 5 мкл на 10⁶ клеток. Детекцию экспрессии моноклональных антител к ММСК и анализ жизнеспособности клеток НТА проводили на проточном цитофлуориметре Cytomics FC 500 (Beckman Coulter, США), укомплектованном аргонно-ионным лазером с длиной волны 488 нм. Измерения проводили на 10000 клеток при скорости потока не более 300 измерений/с.

Проведение исследований одобрено этическим комитетом учреждения «Гомельская областная клиническая больница» и учреждением образования «Гомельский государственный медицинский университет», исследование соответствует положениям Хельсинской декларации 1975 г.

Результаты и их обсуждение. Гистологическое исследование показало, что НТА представляет собой фрагменты костных балок с сохранившимися остеобластами по периферии (рис. 1, *a*). Кроме того, в исследуемом материале в большом количестве присутствовали очаги миелоидного и лимфоидного кроветворения (рис. 1, *b*). У пациентов в возрасте старше 40 лет наблюдалось увеличение количества липоцитов в ткани красного костного мозга. Следует отметить, что в исследуемых образцах НТА определялись мелкие очаги некрозов и отложений фибрина, что, по-видимому, было обусловлено механическим воздействием высокооборотистой хирургической костной фрезы.

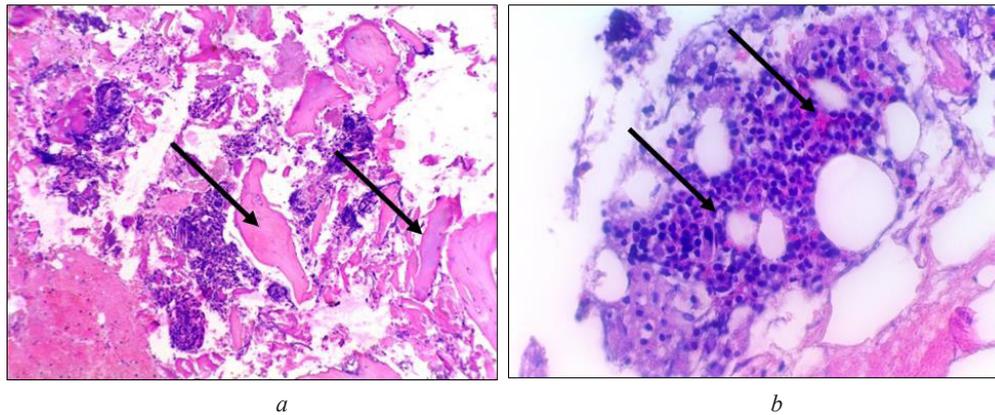


Рис. 1. Гистологическое строение костной стружки: *a* – увеличение $\times 50$; *b* – увеличение $\times 200$.
Окраска гематоксилином и эозином

Fig. 1. Histological structure of bone chips: *a* – magnification $\times 50$; *b* – magnification $\times 200$. Hematoxylin and eosin staining

Проведенное гистологическое исследование НТА позволило предположить, что указанный материал может обладать остеогенными, остеоиндуктивными и остеокондуктивными свойствами за счет наличия остеобластов, ММСК и гемопоэтических клеток, тромбоцитов и нитей фибрина.

Несмотря на множество инструментальных методов оценки жизнеспособности клеток, ДНК-проточная цитофлуориметрия обеспечивает относительно простой метод мониторинга морфофункционального состояния как популяции клеток, так и каждой клетки в отдельности путем последовательного анализа большого числа образцов. Оценка морфофункционального состояния НТА проводили методом, основанным на выявлении структурно-биохимических изменений, происходящих вне ядерного аппарата клеток трансплантата. Использование набора Annexin-V-Fitc – PI (Invitrogen) позволяет проводить оценку не только жизнеспособности клеток, но и фиксировать стадии гибели клеток путем апоптоза, основываясь на выявлении изменений архитектуры мембраны клеток [15; 16].

Цитометрический анализ жизнеспособности НТА (рис. 2) позволяет выделить четыре популяции клеток: живые клетки – An-V⁻PI⁻; клетки на ранней стадии апоптоза – An-V⁺PI⁻; поздняя стадия апоптоза и частично некротирующие клетки – An-V⁺PI⁺ и некротические клетки – An-V⁻PI⁺.

Анализ клеточного состава НТА на 1-е сутки инкубации показал высокий процент живых клеток An-V⁻PI⁻ – 98,7 %. Инкубация данной смеси на 2-е и 3-и сутки привела к незначительному снижению доли жизнеспособных клеток, что составило соответственно 97,2 и 97,7 %.

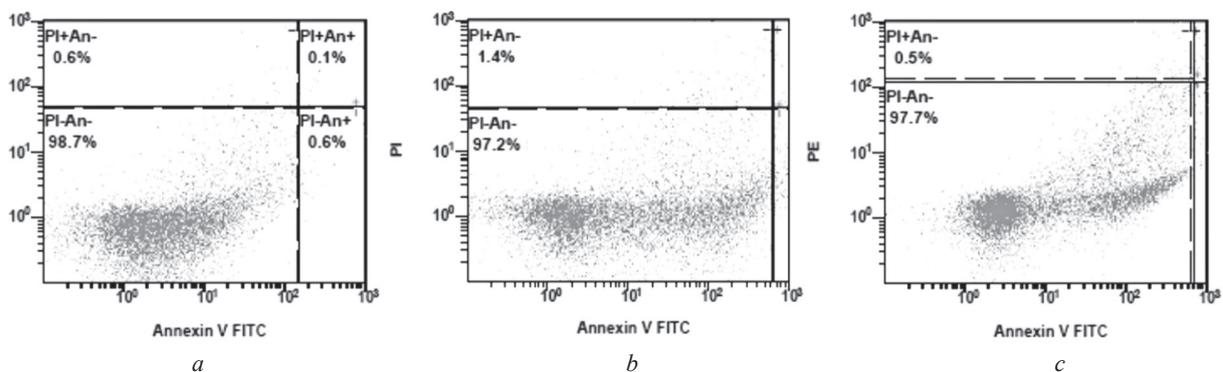


Рис. 2. Жизнеспособность клеток нативной трансплантационной аутомеси с использованием Annexin-V (An) и пропидия иодида (PI) на 1-е (*a*), 2-е (*b*) и 3-и (*c*) сутки инкубации *in vitro*

Fig. 2. Cell viability of native transplant autosuspension using Annexin-V (An) and propidium iodide (PI) at 1 (*a*), 2 (*b*), and 3 (*c*) days of incubation *in vitro*

При инкубации НТА в течение 2 суток выявлено увеличение доли An-V⁺-клеток, которая достигала 1,3 % при сравнении с 1-м и 3-м днем инкубации, что составляло соответственно 0,6 и 0,9 %. При этом доля клеток, имеющих двойное окрашивание аннексином V и йодидом пропидия (An-V⁺PI⁺) на 1-е, 2-е и 3-и сутки инкубации составила 0,1, 0,1 и 0,9 %. Учитывая особенности выделения НТА (механическое и термическое воздействие на костную ткань хирургическими фрезами) установлена довольно низкая доля PI⁺-клеток (некротические клетки) – 0,6 %, тогда как на 2-е сутки инкубации выявлено увеличение данных клеток до 1,5 %, но более длительная инкубация в течение 3 суток показала наименьшее количество некротических клеток – 0,5 %.

Таким образом, в результате проведенного анализа оценки выживаемости клеточного материала аутотрансплантата, установлена высокая устойчивость НТА к механическим и термическим воздействиям, что имеет важное значение для дальнейшего применения данного материала при аутопластике.

Для оценки характеристики клеточного состава полученного костного материала вначале получили слой мононуклеарных клеток путем градиентного центрифугирования с последующим их культивированием. В результате экспансии клеток путем пересева получили клетки, обладающие фибробластоподобной морфологией (рис. 3), которая характерна для ММСК [17].

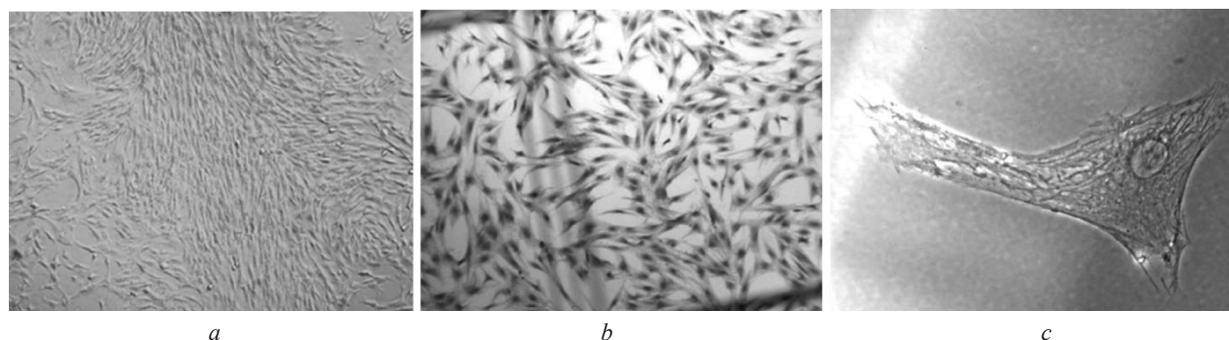


Рис. 3. Мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки на третьем пассаже: *a* – без окраски, монослой культуры, $\times 50$; *b* – окраска по Романовскому–Гимзе, монослой культуры, $\times 100$; *c* – фазовый контраст, $\times 600$

Fig. 3. Multipotent mesenchymal stromal cells at the third passage: *a* – without staining, culture monolayer, $\times 50$; *b* – Romanowsky–Giemsa staining, culture monolayer, $\times 100$; *c* – phase contrast, $\times 600$

На рис. 3 (*a*, *b*) полученный монослой клеток представлен многочисленными группами клеток, имеющих одинаковую морфологию. При фазово-контрастной микроскопии (рис. 3, *c*) можно отметить, что клетки имеют отросчатую форму, крупное ядро, содержащее одно или два ядрышка. Вокруг ядра располагается зона органелл, а в отростках клеток хорошо выявляются элементы цитоскелета. В результате получена культура клеток со структурой, имеющей сходство с ММСК красного костного мозга.

После формирования 95 %-ного конфлюэнтного монослоя, культуру обрабатывали пепсином и в результате получили суспензию клеток в количестве $10 \cdot 6/\text{мл}$, что является необходимым условием для анализа их морфологической характеристики путем иммунофенотипирования.

В настоящее время для изучения фенотипа ММСК, выделенных из костного мозга, предложено большое количество специфичных поверхностных антигенов, экспрессируемых клетками [18; 19]. В соответствии с рекомендациями международного сообщества по клеточной терапии (International Society for Cellular Therapy) фенотип ММСК определяется экспрессией CD73, CD90, CD105 и отсутствием маркеров гемопоэтического звена, например, CD14, CD34, CD133 и т. д. Считается, что чистая культура ММСК может быть получена на 2–3 пассаже. В связи с этим иммунофенотипирование (уровень экспрессии) клеток проводили на культурах клеток 3-го пассажа с использованием поверхностных маркеров – CD14, CD34, CD133, CD73, CD90, CD105 (рис. 4).

Выбор негативных моноклональных антител был обоснован тем, что ММСК не экспрессируют CD14 (маркер моноцитов и макрофагов), CD34 (маркер гемопоэтических клеток) и CD133 (маркер гемопоэтических и эндотелиальных стволовых клеток). К настоящему времени выявлено

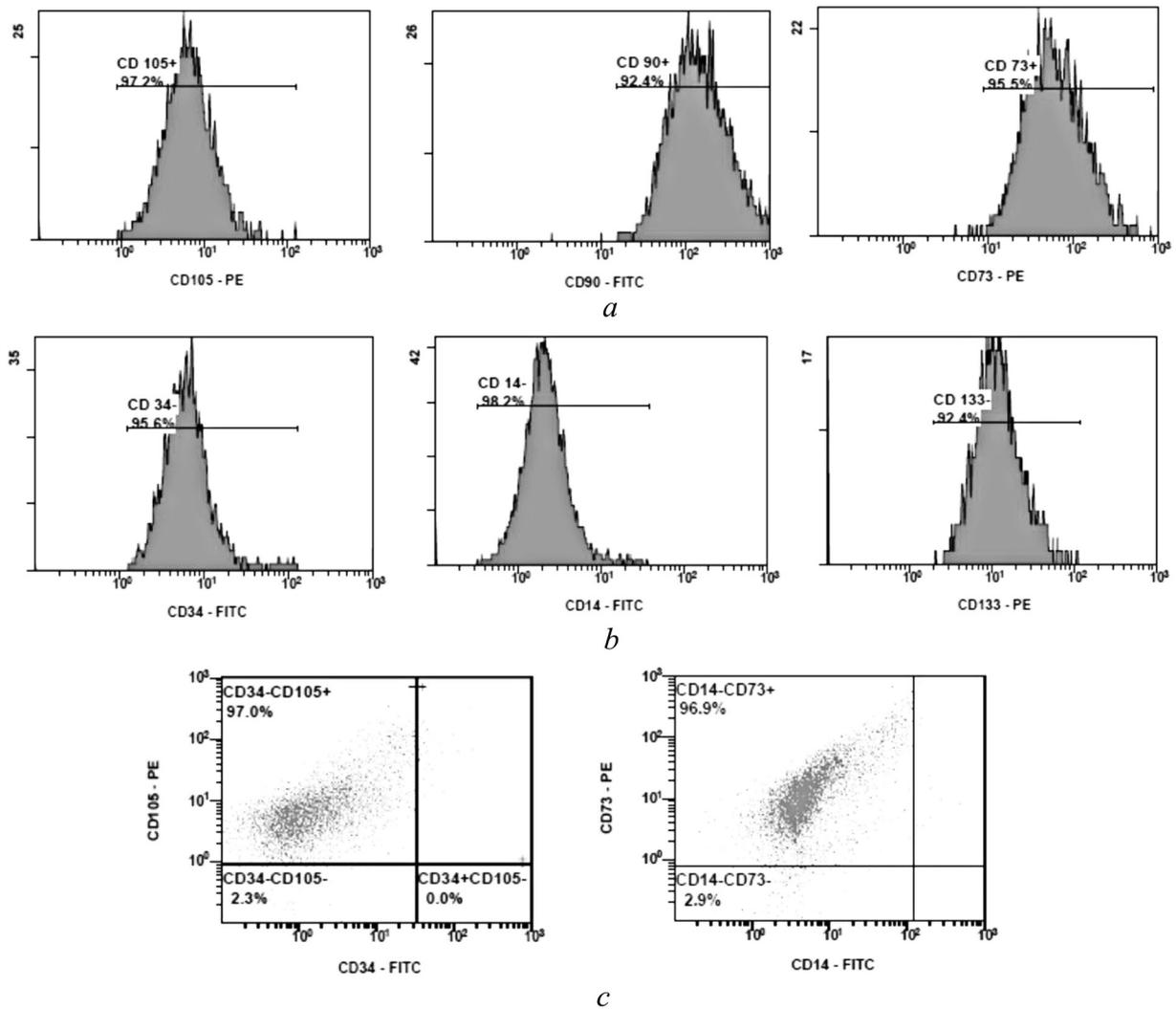


Рис. 4. Гистограммы экспрессии мембранных антигенов культуры мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток нативной трансплантационной аутомесеси: *a* – иммунофенотип ММСК экспрессирован антигенами CD105, CD90 и CD73; *b* – не экспрессированы маркеры кроветворных клеток CD34, CD14 и CD133; *c* – двумерная гистограмма популяции клеток с фенотипом CD34⁻/CD105⁺ и CD14⁻/CD73⁺

Fig. 4. Histograms of expression of membrane antigens of the culture of multipotent mesenchymal stromal cells of the native transplant auto-mixture: *a* – MMSC immunophenotype expressed by antigens CD105, CD90 and CD73; *b* – markers of hematopoietic cells CD34, CD14, and CD133 are not expressed; *c* – two-dimensional histogram population cells with CD34⁻/CD105⁺ and CD14⁻/CD73⁺ phenotype

множество позитивных маркеров ММСК, тем не менее поиск универсальных маркеров усложняется прогениторной способностью клеток в osteo-, хондро- и адипогенном направлении и набор маркеров должен определяться в соответствии с поставленными задачами для изоляции и очистки культуры ММСК [20]. Для идентификации ММСК (рис. 4) нами подобран минимальный набор маркеров – CD73, CD90, CD105, уровень экспрессии которых служит отражением плотности изучаемого антигена на поверхности ММСК, что может свидетельствовать об их функциональном состоянии и иметь существенное значение при терапевтическом применении.

Цитофлуориметрический анализ профиля культуры клеток 3-го пассажа показал высокий уровень экспрессии поверхностных маркеров CD105, CD90, CD73 и отсутствие гемопоэтических маркеров CD14, CD34, CD133, что соответствует данным, приведенным другими авторами [21]. Популяция клеток с фенотипом CD90, CD73, CD105 составила соответственно 92,4, 95,5 и 97,2 %, тогда как в культурах наблюдалась низкая детекция гемопоэтических маркеров CD34 – 4,4 %, CD14 – 1,8 % и CD133 – 1,6 %. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о фенотипе

ММСК адгезивной культуры, которые после повреждения кости и секреции в ложе трансплантата костного морфогенетического протеина ММСК НТА будут трансформироваться в остеобласты с последующим формированием новой костной ткани.

Заключение. Гистологическое исследование позволило определить в составе НТА фрагменты костных балок с сохранившимися остеобластами, очаги миелоидного и лимфоидного кровотока и отложения фибрина, что позволило предположить наличие ММСК. В последующем при иммунофенотипировании адгезивной культуры 3-го пассажа достоверно были выделены ММСК в НТА. ДНК-проточная цитофлуориметрия НТА подтвердила практически полное сохранение жизнеспособности трансплантата на 3-и сутки (97,7 % живых клеток). Полученные данные свидетельствуют о наличии у НТА остеогенных, остеоиндуктивных, остеокондуктивных свойств и обосновывают дальнейшее ее исследование с целью использования в качестве нового способа аутопластики при хирургических вмешательствах.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Список использованных источников

1. Предин, Ю. А. Костные и клеточные имплантаты для замещения дефектов кости / Ю. А. Предин, В. В. Рерих // *Современные проблемы науки и образования*. – 2016. – № 6. – С. 132–146.
2. Результаты трансплантации культуры аутогенных стромальных клеток костного мозга в область краевого дефекта длинных трубчатых костей / Р. В. Деев [и др.] // *Травматология и ортопедия России*. – 2007. – № 2(44). – С. 57–63.
3. A novel method for the salvage of bone dust generated by high-speed burrs in spinal surgery / N. Heidari [et al.] // *Ann. R. Coll. Surg. Engl.* – 2007. – Vol. 89, N 5. – P. 533–534. <https://doi.org/10.1308/rcsann.2007.89.5.533>
4. Histologic evaluation of high speed burr shavings collected during spinal decompression surgery / V. V. Patel [et al.] // *Orthopedics*. – 2009. – Vol. 32, N 1. – P. 23. <https://doi.org/10.3928/01477447-20090101-17>
5. Ekanayake J. Use of the novel ANSPACH bone collector for bone autograft in anterior cervical discectomy and cage fusion / J. Ekanayake, A. Shad // *Acta Neurochirurgica*. – 2009. – Vol. 152, N 4. – P. 651–653. <https://doi.org/10.1007/s00701-009-0513-0>
6. Blay, A. Viability of autogenous bone grafts obtained by using bone collectors: histological and microbiological study / A. Blay, S. Tunchel, W. R. Sendyk // *Pesqui. Odontol. Bras.* – 2003. – Vol. 17, N 3. – P. 234–240. <https://doi.org/10.1590/s1517-74912003000300007>
7. Autologous bone graft harvested during implant site preparation: histological study / M. Santagata [et al.] // *Plast Aesthet. Res.* – 2014. – Vol. 1, N 3. – P. 94–97. <https://doi.org/10.4103/2347-9264.143553>
8. Autografts for spinal fusion: osteogenic potential of laminectomy bone chips and bone shavings collected via high speed drill / C. Eder [et al.] // *Eur. Spine J.* – 2011. – Vol. 20, N 11. – P. 1791–1795. <https://doi.org/10.1007/s00586-011-1736-3>
9. Comparative study between cortical bone grafts versus bone dust for reconstruction of cranial burr holes / V. P. Worm [et al.] // *Surg. Neurol. Int.* – 2010. – Vol. 1, N 1. – P. 91. <https://doi.org/10.4103/2152-7806.74160>
10. Устройство для фильтрации костной стружки / С. И. Кириленко [и др.] // *Ортопедия, травматология и протезирование*. – 2020. – № 2. – С. 75–79. <https://doi.org/10.15674/0030-59872020275-79>
11. Костно-пластические материалы для выполнения спондилодеза / В. В. Рожин [и др.] // *Проблемы здоровья и экологии*. – 2019. – № 2(60). – С. 13–19.
12. Mesenchymal stromal/stem cells in regenerative medicine and tissue engineering / R. E. B. Fitzsimmons [et al.] // *Stem. Cells International*. – 2018. – Vol. 2018. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1155/2018/8031718>
13. Pittenger, M. F. Mesenchymal stem cells from adult bone marrow / M. F. Pittenger // *Mesenchymal stem cells: methods and protocol* / eds. D. J. Prockop, D. G. Phinney, B. A. Bunnell. – Humana Press, 2008. – P. 27–44. https://doi.org/10.1007/978-1-60327-169-1_2
14. Kode, J. Mesenchymal stromal cells and their clinical applications / J. Kode, V. Tanavde // *Applications of Flow Cytometry in Stem Cell Research and Tissue Regeneration* / ed. A. Krishan, H. Krishnamurthy, S. Totey. – Bangalore, 2010. – P. 175–188. <https://doi.org/10.1002/9780470631119.ch12>
15. Проточная цитометрия в медицине и биологии / А. В. Зурочка [и др.]. – 2-е изд. – Екатеринбург, 2014. – 576 с.
16. Warnes, G. The multiplexing of assays for the measurement of early stages of apoptosis by polychromatic flow cytometry / G. Warnes // *Flow cytometry – Select topics*. – London, 2016. – P. 85–99. <https://doi.org/10.5772/60549>
17. Isolation, characterization, differentiation and immunomodulatory capacity of mesenchymal stromal/stem cells from human perirenal adipose tissue / P. C. Baer [et al.] // *Cells*. – 2019. – Vol. 8, N 11. – Art. 1346. <https://doi.org/10.3390/cells8111346>
18. Пулин, А. А. Поверхностные маркеры, характеризующие мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки (ММСК) костного мозга человека / А. А. Пулин, И. Н. Сабурова, В. С. Репин // *Клеточная трансплантология и тканевая инженерия*. – 2008. – Т. 3, № 3. – С. 25–30.
19. Шахпазян, Н. К. Мезенхимальные стволовые клетки из различных тканей человека: биологические свойства, оценка качества и безопасности для клинического применения / Н. К. Шахпазян, Т. А. Астрелина, М. В. Яковлева // *Клеточная трансплантология и тканевая инженерия*. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 23–33.

20. Adult Mesenchymal stem cells and cell surface characterization – A systematic review of the literature / P. Mafi [et al.] // *Open Orthopaedics J.* – 2011. – Vol. 5, N 1. – P. 253–260. <https://doi.org/10.2174/1874325001105010253>

21. Рылова, Ю. В. Воздействие цисплатина на мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки жировой ткани человека при различном уровне кислорода / Ю. В. Рылова, Л. Б. Буравкова, Б. Д. Животовский // *Вестн. Рос. акад. мед. наук.* – 2016. – Т. 71, № 2. – С. 114–120. <https://doi.org/10.15690/vramn614>

References

1. Predein Y. A., Rerikh V. V. Bone and cellular implants for replacement bone defects. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya = Modern problems of science and education*, 2016, no. 6, pp. 132–146 (in Russian).

2. Deev R. V., Tsupkina N. V., Ivanov D. E., Nikolaenko N. S., Dulaev A. K., Gololobov V. G., Pinaev G. P. The results of the crop transplantation of autogenic brain stromal cells in the region of the regional defect of long tubular bones. *Travmatologiya i ortopediya Rossii = Traumatology and Orthopedics of Russia*, 2007, no. 2(44), pp. 57–63 (in Russian).

3. Heidari N., John C., Agyare K., Tucker S. A novel method for the salvage of bone dust generated by high-speed burrs in spinal surgery. *Annals of The Royal College of Surgeons of England*, 2007, vol. 89, no. 5, pp. 533–534. <https://doi.org/10.1308/rcsann.2007.89.5.533>

4. Patel V. V., Estes S. M., Naar E. M., Lindley E. M., Burger E. Histologic evaluation of high speed burr shavings collected during spinal decompression surgery. *Orthopedics*, 2009, vol. 32, no. 1, pp. 23. <https://doi.org/10.3928/01477447-20090101-17>

5. Ekanayake J., Shad A. Use of the novel ANSPACH bone collector for bone autograft in anterior cervical discectomy and cage fusion. *Acta Neurochirurgica*, 2009, vol. 152, no. 4, pp. 651–653. <https://doi.org/10.1007/s00701-009-0513-0>

6. Blay A., Tunchel S., Sendyk W. R. Viability of autogenous bone grafts obtained by using bone collectors: histological and microbiological study. *Pesquisa Odontologica Brasileira*, 2003, vol. 17, no. 3, pp. 234–240. <https://doi.org/10.1590/s1517-74912003000300007>

7. Santagata M., Tartaro G., Tozzi U., D'Amato S., Prisco R. V. E. Autologous bone graft harvested during implant site preparation: histological study. *Plastic and Aesthetic Research*, 2014, vol. 1, no. 3, pp. 94–97. <https://doi.org/10.4103/2347-9264.143553>

8. Eder C., Chavanne A., Meissner J., Bretschneider W., Tuschel A., Becker P., Ogon M. Autografts for spinal fusion: osteogenic potential of laminectomy bone chips and bone shavings collected via high speed drill. *European Spine Journal*, 2011, vol. 20, no. 11, pp. 1791–1795. <https://doi.org/10.1007/s00586-011-1736-3>

9. Worm P. V., Ferreira N. P., Faria M. B., Ferreira M. P., Kraemer J. L., Collares M. V. M. Comparative study between cortical bone graft versus bone dust for reconstruction of cranial burr holes. *Surgical Neurology International*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 91. <https://doi.org/10.4103/2152-7806.74160>

10. Kirilenko S. I., Rozhin V. V., Nadyrov E. A., Nikolaev V. I., Mazurenko A. N., Dobysh A. A. Device for bone chips filtration. *Ortopediya, travmatologiya i protezirovanie = Orthopedics, traumatology and prosthetics*, 2020, no. 2, pp. 75–79 (in Russian). <https://doi.org/10.15674/0030-59872020275-79>

11. Rozhin V. V., Kirilenko S. I., Nadirov E. A., Nikolaev V. I. Grafts used for spine fusion formation. *Problemy zdoroviya i ekologii = Health and Ecology Problems*, 2019, no. 2(60), pp. 13–19 (in Russian).

12. Fitzsimmons R. E. B., Mazurek M. S., Soos A., Simmons C. A. Mesenchymal stromal/stem cells in regenerative medicine and tissue engineering. *Stem Cells International*, 2018, vol. 2018, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1155/2018/8031718>

13. Pittenger M. F. Mesenchymal stem cells from adult bone marrow. Prockop D. J., Phinney D. G., Bunnell B. A., eds. *Mesenchymal stem cells: methods and protocol*. Humana Press, 2008, pp. 27–44. https://doi.org/10.1007/978-1-60327-169-1_2

14. Kode J., Tanavde V. Mesenchymal stromal cells and their clinical applications. Krishan A., Krishnamurthy H., Totey S., ed. *Applications of Flow Cytometry in Stem Cell Research and Tissue Regeneration*. Bangalore, 2010, pp. 175–188. <https://doi.org/10.1002/9780470631119.ch12>

15. Zurochka A. V., Xajdukov S. V., Kudryavcev I. V., Chereshev V. A. *Flow cytometry in medicine and biology*. 2nd ed. Ekaterinburg, 2014. 574 p. (in Russian).

16. Warnes G. The multiplexing of assays for the measurement of early stages of apoptosis by polychromatic flow cytometry. *Flow cytometry – Select topics*. London, 2016, pp. 85–99. <https://doi.org/10.5772/60549>

17. Baer P. C., Koch B., Hickmann E., Schubert R., Cinatl J., Hauser I. A., Geiger H. Isolation, characterization, differentiation and immunomodulatory capacity of mesenchymal stromal/stem cells from human perirenal adipose tissue. *Cells*, 2019, vol. 8, no. 11, art. 1346. <https://doi.org/10.3390/cells8111346>

18. Pulin A. A., Saburina I. N., Repin V. S. Surface markers of human bone marrow multipotent mesenchymal stromal cells. *Kletochnaya transplantologiya i tkanevaya inzheneriya [Cell transplantology and tissue engineering]*, 2008, vol. 3, no. 3, pp. 25–30 (in Russian).

19. Shachpazyan N. K., Astrelina T. A., Yakovleva M. V. Mesenchymal stem cells from various human tissues: biological properties, assessment of quality and safety for clinical use. *Kletochnaya transplantologiya i tkanevaya inzheneriya [Cell transplantology and tissue engineering]*, 2012, vol. 7, no. 1, pp. 23–33.

20. Mafi P., Hindocha S., Mafi R., Griffin M., Khan W. S. Adult Mesenchymal stem cells and cell surface characterization – A systematic review of the literature. *Open Orthopaedics Journal*, 2011, vol. 5, no. 1, pp. 253–260. <https://doi.org/10.2174/1874325001105010253>

21. Rylova Yu. V., Buravkova L. B., Zhivotovskiy B. D. The effects of cisplatin on human adipose tissue derived mesenchymal stromal cells under different oxygen levels. *Annals of the Russian Academy of Medical Sciences*, 2016, vol. 71, no. 2, pp. 114–120 (in Russian). <https://doi.org/10.15690/vramn614>

Информация об авторах

Чуешова Наталья Владимировна – канд. биол. наук, заведующий отделом. Институт радиобиологии НАН Беларуси (4, ул. Фёдоровского, 246007, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: natalya-chueshova@tut.by.

Чешик Игорь Анатольевич – канд. мед. наук, доцент, директор. Институт радиобиологии НАН Беларуси (4, ул. Фёдоровского, 246007, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: irb@irb.basnet.by.

Надыров Эльдар Аркадьевич – канд. мед. наук, доцент. Гомельский государственный медицинский университет (5, ул. Ланге, 246000, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: nadyrov2006@rambler.ru.

Николаев Владимир Иванович – канд. мед. наук, доцент. Гомельский государственный медицинский университет (5, ул. Ланге, 246000, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: traumatology@gsmu.by.

Кириленко Сергей Иванович – канд. мед. наук, заведующий отделением. Гомельская областная клиническая больница (5, ул. Братьев Лизюковых, 246029, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: ortoped74@bk.ru.

Рожин Владимир Владимирович – врач травматолог-ортопед, нейрохирург. Гомельская областная клиническая больница (5, ул. Братьев Лизюковых, 246029, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: reghosp@mail.gome.by.

Кондрачук Алексей Николаевич – ст. науч. сотрудник. Гомельский государственный медицинский университет (5, ул. Ланге, 246000, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: alkond@mail.ru.

Сердюченко Николай Сергеевич – член-корреспондент, д-р мед. наук, профессор, академик-секретарь. Национальная академия наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lora323@mail.ru.

Information about the authors

Chueshova Nataliya V. – Ph. D. (Biology), Head of the Department. Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus (4, Fedyuninsky Str., 246007, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: natalya-chueshova@tut.by.

Cheshik Igor A. – Ph. D. (Medicine), Associate professor, Director. Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus (4, Fedyuninsky Str., 246007, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: irb@irb.basnet.by.

Nadyrov Eldar A. – Ph. D. (Medicine), Associate professor. Gomel State Medical University (5, Lange Str., 246000, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: nadyrov2006@rambler.ru.

Nikolaev Vladimir I. – Ph. D. (Medicine), Associate professor. Gomel State Medical University (5, Lange Str., 246000, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: traumatology@gsmu.by.

Kirilenko Sergey I. – Ph. D. (Medicine), Head of the Department. Gomel Regional Clinical Hospital (5, Brother Lizyukov, 246029, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: ortoped74@bk.ru.

Rozhin Vladimir V. – traumatologist-orthopedist, neurosurgeon. Gomel Regional Clinical Hospital (5, Brother Lizyukov, 246029, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: reghosp@mail.gome.by.

Kondrachuk Alexey N. – Senior researcher. Gomel State Medical University (5, Lange Str., 246000, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: alkond@mail.ru.

Serdyuchenko Nikolay S. – Corresponding Member, D. Sc. (Medicine), Professor, Academician-Secretary. National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lora323@mail.ru.

НАУКИ О ЗЕМЛЕ
EARTH SCIENCESУДК 550.4:504.5(476)
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-724-733>Поступило в редакцию 07.09.2021
Received 07.09.2021**С. В. Какарека, Ю. Г. Кокош, М. А. Кудревич***Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ТРЕНДЫ СОДЕРЖАНИЯ ЗАКИСЛЯЮЩИХ И ЭВТРОФИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ НА УРБАНИЗИРОВАННОЙ ТЕРРИТОРИИ***(Представлено академиком В. Ф. Логиновым)*

Аннотация. Охарактеризованы тенденции изменения уровней содержания серы и азота в атмосферных осадках на территории Минска за 18-летний период на основе анализа результатов мониторинга химического состава атмосферных осадков на экспериментальной площадке. Выявлен нисходящий тренд содержания серы и азота, сочетающийся с восходящим трендом величины рН осадков. Среднее сокращение (тренд) за 2002–2019 гг. содержания серы в атмосферных осадках составило 0,019 мг/дм³/год, окисленного азота – 0,008 мг/дм³, восстановленного азота – 0,019 мг/дм³. Изменение содержания серы и азота в осадках привело к сокращению выпадения серы за 18-летний период в среднем на 31,3 кг/км²/год, окисленного азота – на 15,4 кг/км²/год, восстановленного азота – на 25,6 кг/км²/год. Показано, что потенциал закисления природной среды снижался с 2005 по 2012 г. параллельно снижению выпадений серы и азота; в последующий период тренд потенциала закисления в основном следует тренду выпадения основных катионов. Выявлено, что средние за период с 2002 по 2017 г. темпы сокращения содержания окисленной серы и окисленного азота в атмосферных осадках в Минске сопоставимы с темпами сокращения этих соединений на станциях Программы ЕМЕП в Европе, и превышают – для восстановленного азота.

Ключевые слова: атмосферные осадки, атмосферные выпадения, азот, сера, закисление, эвтрофирование

Для цитирования. Какарека, С. В. Тренды содержания закисляющих и эвтрофирующих соединений в атмосферных осадках на урбанизированной территории / С. В. Какарека, Ю. Г. Кокош, М. А. Кудревич // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 724–733. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-724-733>

Sergey V. Kakareka, Yuliya G. Kokosh, Mariya A. Kudrevich*Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***TRENDS IN THE CONTENT OF ACIDIFYING AND EUTROPHYING COMPOUNDS
IN ATMOSPHERIC PRECIPITATION IN AN URBANIZED AREA***(Communicated by Academician Vladimir F. Loginov)*

Abstract. The trends in changing the content of sulfur and nitrogen in atmospheric precipitation in the territory of Minsk over an 18-year period are characterized on the basis of the analysis of the monitoring results of the chemical composition of atmospheric precipitation at the experimental site. A downtrend in the sulfur and nitrogen content combined with an up-trend in the precipitation acidity was identified. An average decrease (trend) in the content of sulfur in atmospheric precipitation for 2002–2019 was 0.019 mg S/dm³/year, of oxidized nitrogen – 0.008 mg/dm³, of reduced nitrogen – 0.019 mg/dm³. Over an 18-year period, the changes in the content of sulfur and nitrogen in atmospheric precipitation decreased the deposition of sulfur on average by 31.3 kg/km²/year, of oxidized nitrogen – by 15.4 kg/km²/year, of reduced nitrogen – by 25.6 kg/km²/year. It is shown that for the period from 2005 to 2012, the acidification potential of the natural environment decreased parallel to the reduction of the sulfur and nitrogen deposition; in the subsequent period, the trend of the acidification potential basically follows the trend of the precipitation of the main cations. It is revealed that the rates of average reduction in the content of oxidized sulfur and oxidized nitrogen in atmospheric precipitation in Minsk for the period from 2002 to 2017 are comparable to the rates of reduction of these compounds at the stations of the EMEP Program in Europe, and exceed those for reduced nitrogen.

Keywords: atmospheric precipitation, atmospheric deposition, acidity, sulfur, nitrogen, acidification, eutrophication

For citation. Kakareka S. V., Kokosh Yu. G., Kudrevich M. A. Trends in the content of acidifying and eutrophying compounds in atmospheric precipitation in an urbanized area. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 724–733 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-724-733>

Введение. Химический состав осадков является интегральной характеристикой загрязнения приземного слоя атмосферы. Атмосферные осадки составляют основную часть атмосферных выпадений (нагрузок на окружающую среду), определяя состояние почвенного покрова, экосистем и, во многом, поверхностных вод; через эти компоненты они оказывают влияние на здоровье человека. Атмосферные осадки являются эффективным индикатором загрязнения атмосферного воздуха, позволяющим существенно повысить пространственную плотность информации о состоянии воздушной среды, полученную с помощью отбора проб воздуха на стационарных постах. Изучение химического состава атмосферных осадков позволяет получить важную информацию о химическом составе атмосферы, выявить источники и пути поступления загрязняющих веществ.

Изучением химического состава атмосферных осадков занимались многие ученые; это позволило установить, что выпадения химических элементов с атмосферными осадками неоднородно в пространстве и во времени. На уровни выпадений влияет множество факторов, таких как тип, интенсивность и распределение природных источников поступления химических веществ и соединений в атмосферу; природные условия; особенности атмосферной циркуляции и процессов переноса и выведения из атмосферы химических веществ; характер и интенсивность промышленной и сельскохозяйственной деятельности и транспортной активности. Данные литературных источников свидетельствуют о широком диапазоне содержания химических элементов в атмосферных осадках, выпадающих в той или другой местности. Установлено, что, определив химический состав дождевой воды в конкретном месте или регионе, можно оценить локальное и региональное распространение загрязняющих веществ с атмосферными потоками [1].

Интенсивные исследования атмосферных осадков проводятся во всем мире в течение последних 30 лет в рамках многих национальных и международных программ, в частности, Совместной программы наблюдений и оценки переноса на большие расстояния загрязняющих веществ в Европе (Программы ЕМЕП), ВАРМоN/GAW, EANET, NADP [1–5]. В то же время основная часть наблюдений за осадками проводится на фоновых территориях, в связи с чем вопросы изменения химического состава осадков в городах остаются недостаточно изученными.

Данное сообщение посвящено анализу динамики содержания серы и азота – основных закисляющих и эвтрофирующих соединений в атмосферных осадках, а также тренду кислотности атмосферных осадков на урбанизированной территории на примере Минска за период с 2002 по 2019 г.

Материалы и методы исследования. С 1999 г. Институтом природопользования НАН Беларуси организована площадка наблюдения за химическим составом атмосферных осадков и снежного покрова. Постоянные исследования начали проводить начиная с 2002 г. Экспериментальная площадка располагается в черте города Минска на территории Института. При формировании программы наблюдений учитывались рекомендации Глобальной службы атмосферы (ГСА) [6] и Программы ЕМЕП [7].

Задачи наблюдений – изучение динамики компонентов химического состава атмосферных осадков и снежного покрова в городских условиях во взаимосвязи с метеоусловиями, оценка интенсивности атмосферных выпадений.

На площадке проводились наблюдения за количеством выпадающих осадков, изучалась динамика мощности снежного покрова, контролировался химический состав атмосферных осадков и снеговых вод, метеоусловия. Основным период, за который отбирались пробы осадков, в соответствии с рекомендациями Программы ЕМЕП – неделя.

Опробование атмосферных осадков проводилось при помощи осадкомера конструкции NILU. Для исключения значительного влияния испарения в период накопления пробы в теплое время года использовался летний вариант осадкоборника.

Экспериментальные результаты сопоставлены с результатами измерений на станциях Программы ЕМЕП в Европе, а также на станции СФМ «Березинский заповедник».

При проведении химических испытаний проб осадков использованы действующие технические нормативные правовые акты Республики Беларусь (ТНПА) и методики выполнения измерений (МВИ), прошедшие аттестацию и предназначенные для применения в сфере законодательной метрологии, а также средства измерения и испытательное оборудование, прошедшее поверку и калибровку. Контроль качества выполняемых измерений проводился в соответствии с принятой в лаборатории процедурой внутреннего контроля качества и рекомендаций программ ГСА и ЕМЕП (на основе вычисления ионного баланса) [8], а также путем участия в лабораторных сличительных испытаниях, проводимых Центром обеспечения качества и научной деятельности ГСА.

Содержание сульфатов определялось турбидиметрическим методом (СТБ 17.13.05-42–2015), нитратов и нитритов, ионов аммония – фотометрическим (ГОСТ 33045–2014), величина рН – потенциометрическим методом (СТБ ISO 10523–2009).

Всего за период исследований с 2002 по 2019 г. на экспериментальной площадке во дворе Института природопользования НАН Беларуси отобрано и проанализировано 729 проб атмосферных осадков.

Данные результатов химического анализа проб атмосферных осадков и снежного покрова, а также наблюдений за метеоусловиями и состоянием снежного покрова были сформированы в базу данных. База данных создана в MS Access2007 и MS Excel2007.

На основании результатов химико-аналитических испытаний рассчитаны среднегодовые и среднемесячные концентрации и выпадения за период с 2002 по 2019 г., общее изменение содержания компонента и выпадений за указанный период (в %), а также средняя скорость изменения содержания (в мг/год). Рассчитан также потенциал закисления среды и его изменение.

Результаты и их обсуждение. *Тренды концентраций серы и азота.* Динамика среднегодовых концентраций серы и азота в атмосферных осадках на территории Минска за период с 2002 по 2019 г. показана на рис. 1.

Максимум содержания серы в осадках достигнуто в 2006–2007 гг., затем оно снижалось. Содержание окисленного азота снижалось до 2017 г., после чего отмечен рост. Среднегодовое содержание восстановленного азота за исследуемый период характеризуется значительными межгодовыми колебаниями с общим нисходящим трендом.

Тренды изменения химического состава атмосферных осадков (среднее за 2017–2019 по отношению к среднему за 2002–2004 гг.) приведены в табл. 1.

За период с 2002 по 2019 г. содержание окисленной серы в атмосферных осадках сократилось на 38,5 %, окисленного азота – на 36,1 %, восстановленного азота – на 49,6 %. Среднегодовые

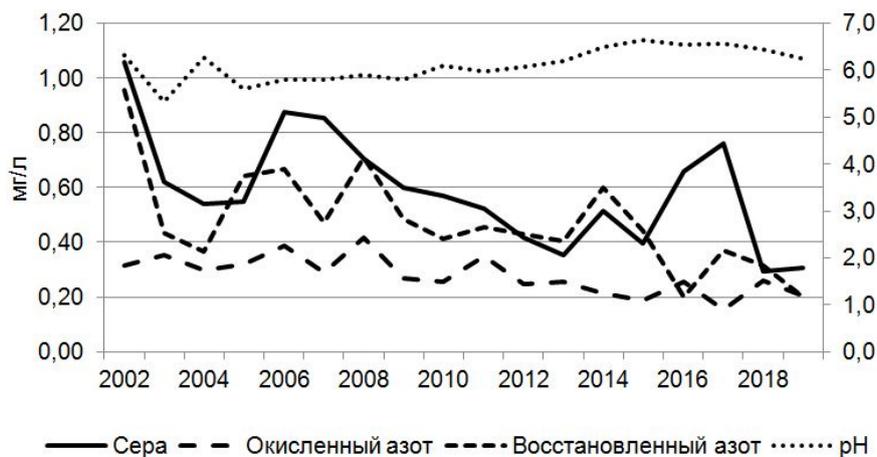


Рис. 1. Динамика среднегодового взвешенного содержания серы и азота в атмосферных осадках на территории Минска за период с 2002 по 2019 г.

Fig. 1. Dynamics of weighted mean concentrations of sulfur and nitrogen compounds in precipitation on the territory of Minsk from 2002 to 2019

Таблица 1. Тренды изменения химического состава атмосферных осадков на территории Минска за период с 2002 по 2019 г.

Table 1. Trends of concentrations of sulfur and nitrogen compounds in precipitation on the territory of Minsk from 2002 to 2019

Параметр Parameter	Среднее содержание, мг/л Average content, mg/l		Изменение за 2002–2019 гг., % Change for 2002–2019, %	Удельное изменение за 2002–2019 гг., мг/л/год Specific change for 2002–2019, mg/l/year
	2002–2004 гг.	2017–2019 гг.		
SO_4^{2-} *	0,74	0,45	-38,48	-0,019
NO_3^- **	0,32	0,21	-36,06	-0,008
NH_4^+ **	0,59	0,30	-49,57	-0,019
pH***	5,97	6,41	7,40	0,029

Примечание: * – в пересчете на серу; ** – в пересчете на азот; *** – единиц рН.

Note: * – in terms of sulfur; ** – in terms of nitrogen; *** – pH units.

темпы сокращения составили 0,019 мг серы, 0,008 мг окисленного и 0,019 мг восстановленного азота.

Тренды рН атмосферных осадков. Кислотность осадков (дождь, снег, дождь со снегом) обусловлена распределением вклада основных кислотообразующих ионов (SO_4^{2-} , NO_3^- и HCO_3^-). Согласно исследованиям [8; 9], значение рН облачной воды в равновесии с CO_2 в атмосфере в незагрязненной среде должно быть 5,6; это значение может уменьшаться из-за удаления дождевой водой природных кислот из атмосферы, поэтому значения рН осадков в чистой атмосфере могут варьировать от 5 до 5,6.

Динамика содержания рН в атмосферных осадках на постоянной площадке с 2002 по 2019 г. показана на рис. 1. За период наблюдений значение рН недельных проб атмосферных осадков на территории Минска колебалось в диапазоне 4,33–8,64; среднемесячное значение превышало равновесную величину для атмосферных осадков (5,6) 175 месяцев из 192.

Среднее значение рН увеличилось с 5,97 в 2002–2004 до 6,41 в 2017–2019 гг.; темп изменения составил 0,029 единиц рН в год. С 2005 по 2015–2017 гг. среднегодовое значение рН осадков возрастало. В 2018–2019 гг. оно снижалось вплоть до последнего времени.

Тренды выпадений серы и азота. Исходя из выполненных определений содержания серы и азота в атмосферных осадках на территории Минска рассчитаны месячные и годовые атмосферные

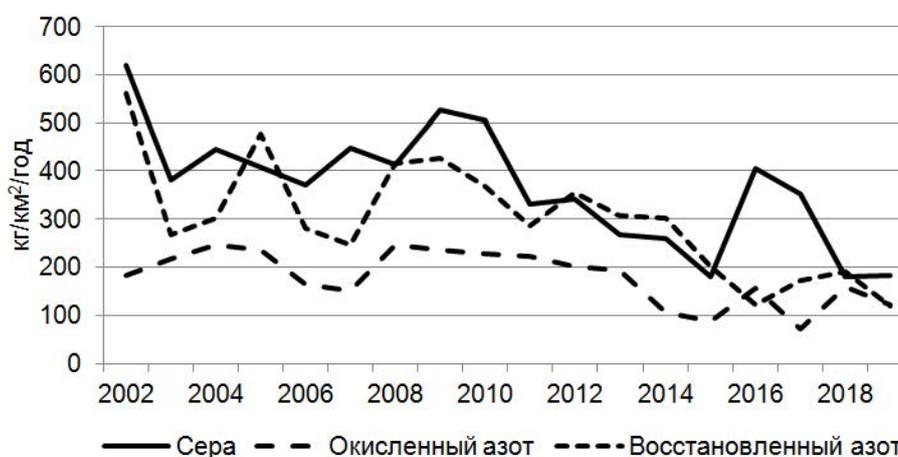


Рис. 2. Динамика годовых выпадений окисленной серы, окисленного и восстановленного азота на территории Минска с 2002 по 2019 г.

Fig. 2. Trends of annual deposition of oxidized sulfur, oxidized and reduced nitrogen with atmospheric precipitates on the territory of Minsk from 2002 to 2019

выпадения окисленной серы, окисленного и восстановленного азота. Многолетняя динамика среднегодовых уровней выпадений приведена на рис. 2.

За период с 2002 по 2019 г. выпадения серы в среднем сокращались на 31,3 кг/км²/год, окисленного азота – на 15,4 кг/км²/год, восстановленного азота – на 25,6 кг/км²/год (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Тренды годовых выпадений окисленной серы, окисленного и восстановленного азота на территории Минска с 2002 по 2019 г.

Table 2. Trends of annual deposition of oxidized sulfur, oxidized and reduced nitrogen in the territory of Minsk from 2002 to 2019

Параметр Parameter	Окисленная сера Oxidized sulfur	Окисленный азот Oxidized nitrogen	Восстановленный азот Reduced nitrogen
Среднее 2002–2004, кг/км ² /год	482,1	216,5	377,1
Среднее 2015–2017, кг/км ² /год	238,0	117,0	160,7
Среднее 2017–2019, кг/км ² /год	238,0	117,0	160,7
Изменение за период 2002–2019 гг., %	–110,5	–121,2	–115,2
Среднее изменение за период, кг/км ² /год	–31,3	–15,4	–25,6

Например, в среднем по регионам Российской Федерации выпадения серы в 2019 г. изменялись в диапазоне от 300 до 850 кг/км²/год, азота нитратного – от 110 до 330 кг/км²/год и азота аммонийного – от 170 до 540 кг/км²/год [10].

Тренды потенциала закисления природной среды. Для оценки потенциального экологического эффекта атмосферных выпадений рассчитаны выпадения основных закисляющих соединений (серы и азота) и физиологически активных основных катионов (кальция, магния и калия) в эквивалентной форме (рис. 3). Разность поступления этих групп соединений характеризует потенциал закисления [11].

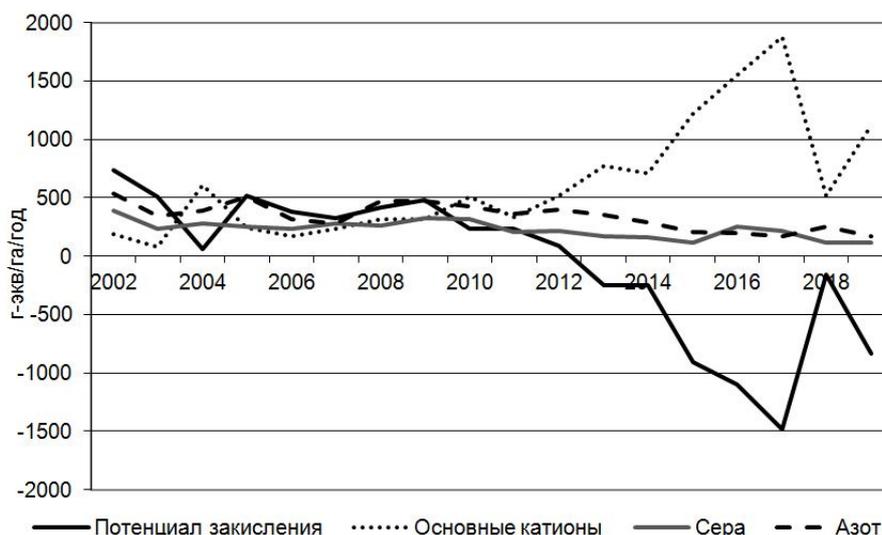


Рис. 3. Динамика потенциала закисления природной среды, выпадений серы, азота и основных катионов, обусловленных атмосферными осадками, на территории Минска с 2002 по 2019 г.

Fig. 3. Dynamics of acidification potential, deposition of sulfur, nitrogen and base cations due to atmospheric precipitates on the territory of Minsk from 2002 to 2019

Потенциал закисления плавно снижался с 2005 по 2012 г. параллельно снижению выпадений серы и азота. При этом происходит сокращение вклада серы в потенциал закисления и рост вклада азота. С 2013 г. отмечаются значительные колебания содержания основных катионов в осадках, в основном в сторону роста. Резкий рост содержания основных катионов произошел в 2015–

2017 гг., вследствие чего потенциал закисления после 2014 г. отрицательный. Сокращение поступления закисляющих соединений ведет к снижению потенциала закисления среды.

Сезонная динамика содержания серы и азота в осадках. Охарактеризованы сезонные различия в содержании серы и азота в осадках. Во внутригодовом ходе наиболее низкие значения концентраций ионов (SO_4^{2-} , NO_3^- и NH_4^+) в осадках приходятся на теплый период, что согласуется с минимальной минерализацией в этот период и максимальным количеством выпадающих осадков.

Так, минимальные значения содержания серы в осадках характерны для летнего периода, максимальные – для весны и осени. Минимальные содержания нитратов в осадках выявлены летом, максимальные – зимой. Минимальные содержания аммония в осадках характерны для позднего лета–осени, максимальные – поздней осени и весны. Анализ показал, что такие же особенности характерны и для Европейской части России [10].

Минимальное pH характерно для зимних осадков, максимальное – для осадков в апреле–июне и августе–сентябре.

Тренды содержания серы и азота в атмосферных осадках в Минске сопоставлены с трендами содержания диоксида серы и азота в атмосферном воздухе. Среднегодовые концентрации диоксида серы, осредненные по всем городам Беларуси, снизились с 3,7 мкг/м³ в 2001 г. до 1,2 мкг/м³ в 2012 г. За период с 2002 по 2012 г. градиент снижения составил 0,23 мкг/м³ в год. Для фоновых территорий (СФМ «Березинский заповедник») при явном нисходящем тренде за весь период не выражен четкий тренд концентраций диоксида серы после 2002–2003 гг. Среднегодовое содержание диоксида серы согласно результатам наблюдений (ручной пробоотбор) на сети НСМОС сократилось с 0,8 мг/м³ в 2002–2004 гг. до <0,02 мг/м³ в 2017–2019 гг. [12–14].

Согласно результатам наблюдений на сети НСМОС [14], среднегодовое содержание диоксида азота в атмосферном воздухе Минска (по данным ручного пробоотбора) составило в 2002–2004 гг. 36,6 мг/м³, в 2017–2019 гг. – 28,8 мг/м³; сокращение составило 21,3%. Среднегодовое содержание аммиака в атмосферном воздухе Минска сократилось с 39,0 мг/м³ в 2002–2004 гг. до 4,3 мг/м³ в 2017–2019 гг.; сокращение составило 89 %.

Таким образом, тенденции изменений содержания серы и азота в атмосферных осадках в целом следуют тенденциям изменений содержания соединений серы и азота в атмосферном воздухе.

Среднегодовые значения величины pH атмосферных осадков на СФМ «Березинский заповедник» по данным НСМОС в 2002–2004 гг. изменялись в диапазоне 5,4–5,6. В 2019 г. среднее значение pH составило 6,1; таким образом, направление и темпы изменения pH атмосферных осадков близки установленным в Минске.

Выполнено также сопоставление данных наблюдения химического состава осадков в Минске с динамикой содержания серы и азота в осадках на станциях Программы ЕМЕП. Динамика среднегодового содержания серы и азота в атмосферных осадках в Европе по данным станций Программы ЕМЕП [15] за период с 2002 по 2017 г. показана на рис. 4.

За указанный период содержание серы в осадках сократилось на 43 %, окисленного азота – на 25,7 %, восстановленного азота – на 9 %. Темпы сокращения серы составили 0,019 мг/год, окисленного азота – 0,006 мг/год, восстановленного азота – 0,002 мг/год; pH росло в среднем со скоростью 0,021 единиц pH в год (табл. 3).

Согласно обобщению данных мониторинга атмосферных осадков по Программе ЕМЕП [16] за период 2002–2012 гг., на сети станций ЕМЕП сокращение содержания твердых сульфатов в атмосферном воздухе составило 39 %, сульфатов в осадках – 48 %, диоксида серы в воздухе – 48 %. Концентрация диоксида азота в атмосферном воздухе сократилась за этот же период на 17 %, окисленного азота в осадках – на 23 %, восстановленного азота – на 16 %.

Медианное среднегодовое сокращение содержания серы в осадках за период 2002–2012 гг. составило 0,019 мг/год, окисленного азота – 0,0083 мг/год, восстановленного азота – 0,0066 мг/год.

Осаждение соединений серы и азота считается серьезной экологической проблемой, особенно в Европе, где его последствия были впервые обнаружены. Выпадения подкисляющих и эвтрофирующих соединений в Европе значительно снизились за последние несколько десятилетий. Общее выпадение окисленной серы и окисленного азота снизилось на 45 и 22 % соответственно в период 1980–2009 гг. Эти сокращения в основном являются результатом снижения выбросов.

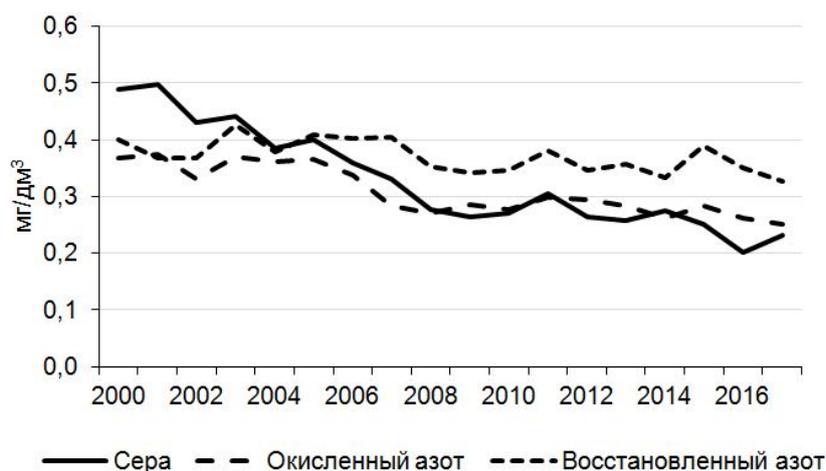


Рис. 4. Динамика среднегодового содержания серы и азота в атмосферных осадках на станциях ЕМЕП за период с 2002 по 2017 г.

Fig. 4. Dynamics of annual mean concentrations of sulfur and nitrogen compounds in precipitation at EMEP stations from 2002 to 2017

Т а б л и ц а 3. Тренды годовых концентраций серы и азота в атмосферных осадках на станциях Программы ЕМЕП за период 2002–2017 гг.

Table 3. Trends of annual concentrations of sulfur and nitrogen in atmospheric precipitation at stations of the EMEP Program for the period 2002–2017

Параметр Parameter	Относительное сокращение за период, % Relative reduction for the period, %	Средняя скорость сокращения, мг/год Average speed reduction, mg/year
Сера всего	–43,0	–0,019
Сера, скорректированная на избыток сульфатов	–45,7	–0,013
Окисленный азот	–25,7	–0,006
Восстановленный азот	–9,0	–0,002
pH	6,2	0,021*

Примечание. * – единиц pH/год.

Note. * – pH units/years.

Благодаря технологическому развитию в промышленности и переходу с угля на нефть и газ выбросы SO_2 и NO_x значительно снизились [17]. Однако выпадение восстановленного азота уменьшилось только на 4 % [18].

В оценке [4] на основании анализа глобального набора данных мониторинга влажных осадений за 2000–2002 и 2005–2007 гг. сделан вывод о том, что глобальные концентрации и осадения серы и азота характеризуются наиболее высокими уровнями вблизи выбросов и более чем на порядок ниже в районах, в основном свободных от антропогенного воздействия. Во многих частях мира влажные осадения восстановленного азота превышают осадения окисленного азота и продолжают увеличиваться. За рассмотренный период концентрации и осадения серы и азота в Северной Америке и Европе значительно снизились в соответствии с политикой сокращения выбросов. В то же время межгодовые изменения количества осадков вызывают большие колебания количества влажных отложений загрязняющих веществ. Это означает, что сокращение выбросов может не вызвать немедленного сокращения нагрузок на окружающую среду; в результате, несмотря на национальные или международные меры по снижению выбросов, могут быть превышены критические нагрузки на некоторых участках. Изменения глобального климата будут оказывать все большее влияние на уровни атмосферных выпадений, что подтверждает необходимость долгосрочных программ мониторинга для выявления изменений окружающей среды, вызванных выпадением загрязняющих веществ в естественные экосистемы с атмосферными осадками.

Закключение. Тренды изменения содержания серы и азота в атмосферных осадках на территории Минска за период с 2002 по 2019 г. коррелируют с общеевропейскими трендами содержания этих компонентов в атмосферных осадках. Среднегодовые темпы сокращения содержания серы и окисленного азота в атмосферных осадках в Минске близки сокращениям содержания этих компонентов в осадках на фоновых станциях в Европе, в то же время темпы сокращения содержания восстановленного азота в осадках существенно более высокие (почти в 3 раза выше). Это может быть интерпретировано как следствие роста площади города с сокращением поголовья скота, прочей сельскохозяйственной деятельности на его территории. Аммонийный азот менее подвержен дальнему переносу, чем окисленная сера и окисленный азот, соответственно локальные источники имеют большее влияние на содержание аммонийного азота в атмосферных осадках. Показано, что потенциал закисления природной среды в Минске снижался с 2005 по 2012 г. параллельно снижению выпадений серы и азота; в последующий период тренд потенциала закисления в основном следует тренду выпадения основных катионов.

Благодарности. Работа выполнена в рамках заданий Государственной программы научных исследований «Природопользование и экология», подпрограммы «Природные ресурсы и экологическая безопасность»; № госрегистрации 20160130 (2016–2018); № госрегистрации 20192480 (2019–2020).

Acknowledgements. The study has been performed within the tasks of the State Program of Scientific Research “Nature management and ecology”, subprogram “Natural resources and environmental safety”; state registration no. 20160130 (2016–2018); state registration no. 20192480 (2019–2020).

Список использованных источников

1. Mouli, P. C. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition / P. C. Mouli, S. V. Mohan, S. J. Reddy // *Atmos Environ.* – 2005. – Vol. 39, N 6. – P. 999–1008. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.036>
2. Galloway, J. N. Acid precipitation: natural versus anthropogenic components / J. N. Galloway, G. E. Likens, M. E. Hawley // *Science.* – 1984. – Vol. 226, N 4676. – P. 829–831. <https://doi.org/10.1126/science.226.4676.829>
3. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: a multimodel evaluation / F. Dentener [et al.] // *Global Biogeochem Cycles.* – 2006. – Vol. 20, N 4. – Art. GB4003. <https://doi.org/10.1029/2005gb002672>
4. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus / R. Vet [et al.] // *Atmos. Environ.* – 2014. – Vol. 93. – P. 3–100. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060>
5. Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000–2017 / A. Keresztesi [et al.] // *Environmental Sciences Europe.* – 2019. – Vol. 31, N 1. – Art. 50. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0234-9>
6. Manual for the GAW precipitation chemistry programme [Electronic resource] // QA/SAC – Americas. – Mode of access: https://s3.us-east-2.amazonaws.com/envirovantage/GAW-PrecipChemManualNo160_Ammended15Oct2015.pdf. – Date of access: 24.06.2021.
7. EMEP manual for sampling and chemical analysis [Electronic resource]. EMEP/CCC-Report 1/95. March 1996. – Mode of access: https://unece.org/fileadmin/DAM/ie/capact/ppp/pdfs/rws2/emep_man_e.pdf. – Date of access: 24.06.2021.
8. Assessing the variations in the chemical composition of rainwater and air masses using the zonal and meridional index / Á. Keresztesi [et al.] // *Atmospheric Research.* – 2020. – Vol. 237. – Art. 104846. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104846>
9. Charlson R. J., Rodhe H. Factors controlling the acidity of natural rainwater / R. J. Charlson, H. Rodhe // *Nature.* – 1982. – Vol. 295, N 5851. – P. 683–685. <https://doi.org/10.1038/295683a0>
10. Ежегодник. Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2017–2019 г. / П. Ф. Свистов [и др.] // Главная геофизическая обсерватория имени А. И. Воейкова, Санкт-Петербург [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://voeikovmgo.ru/?option=com_content&view=article&id=40:perechen-materialov-izdannyykh-ggo&catid=41&Itemid=24&lang=ru. – Дата доступа: 20.07.2021.
11. UNECE. Mapping Manual 2004. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, ICP Modelling and Mapping. 2004 [Electronic resource]. – Mode of access: http://icpmapping.org/cms/zeigeBereich/5/manual_und_downloads.html. – Date of access: 20.02.2021.
12. Мониторинг атмосферного воздуха в Беларуси: Ежегодник состояния атмосферного воздуха. 2018 и 2019 год: Химический состав атмосферных осадков [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://rad.org.by/articles/vozduh/>. – Дата доступа: 24.05.2021.
13. Какарека, С. В. Тренды содержания диоксида серы в атмосферном воздухе Беларуси / С. В. Какарека // *Природопользование.* – 2017. – Вып. 31. – С. 24–34.
14. Национальная система мониторинга окружающей среды: Мониторинг атмосферного воздуха. Результаты наблюдений за 2016–2019 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.nsmos.by/content/173.html>. – Дата доступа: 24.05.2021.

15. EMEP/CCC Reports 1975-2020 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://projects.nilu.no/ccc/reports.html>. – Date of access: 04.03.2021.
16. Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012. Joint Report of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM), Chemical Co-ordinating Centre (CCC), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E), Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W). EMEP/CCC-Report 1/2016 [Electronic resource]. – Mode of access: https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2016/AIR/Publications/Air_pollution_trends_in_the_EMEP_region.pdf. – Date of access: 24.06.2021.
17. Fagerli, H. Trends of nitrogen in air and precipitation: Model results and observations at EMEP sites in Europe 1980–2003 / H. Fagerli, W. Aas // *Environ. Pollut.* – 2008. – Vol. 154, N 3. – P. 448–461. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.024>
18. Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe / V. Vestreng [et al.] // *Atmos. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 7, N 13. – P. 3663–3681. <https://doi.org/10.5194/acp-7-3663-2007>

References

1. Mouli P. C., Mohan S. V., Reddy S. J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, no. 6, pp. 999–1008. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.036>
2. Galloway J. N., Likens G. E., Hawley M. E. Acid precipitation: natural versus anthropogenic components. *Science*, 1984, vol. 226, no. 4676, pp. 829–831. <https://doi.org/10.1126/science.226.4676.829>
3. Dentener F., Drevet J., Lamarque J.-F., Bey I., Eickhout B., Fiore A. M., Hauglustaine D., Horowitz L. W., Krol M., Kulshrestha U. C., Lawrence M., Galy-Lacaux C., Rast S., Shindell D., Stevenson D., Noije T., Atherton C., Bell N., Bergman D., Butler T., Cofala J., Collins B., Doherty R., Ellingsen K., Galloway J., Gauss M., Montanaro V., Müller J. F., Pitari G., Rodriguez J., Sanderson M., Solomon F., Strahan S., Schultz M., Sudo K., Szopa S., Wild O. Nitrogen and Sulfur Deposition on Regional and Global Scales: A Multimodel Evaluation. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, vol. 20, no. 4, art. GB4003. <https://doi.org/10.1029/2005gb002672>
4. Vet R., Artz R. S., Carou S., Shaw M., Ro Ch.-Un, Aas W., Baker A., Bowersox Van C., Dentener F., Galy-Lacaux C., Hou A., Pienaar J. J., Gillett R., Forti M. C., Gromov S., Hara H., Khodzher T., Mahowald N. M., Nickovic S., Rao P. S. P., Reid N. W. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 93, pp. 3–100. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060>
5. Keresztesi Á., Birsan M. V., Nita I. A., Bodor Z., Szép R. Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000–2017. *Environmental Sciences Europe*, 2019, vol. 31, no. 1, art. 50. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0234-9>
6. *Manual for the GAW precipitation chemistry programme. QA/SAC – Americas*. Available at: https://s3.us-east-2.amazonaws.com/envirovantage/GAW-PrecipChemManualNo160_Ammended15Oct2015.pdf. (accessed 24 June 2021).
7. *EMEP manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC-Report 1/95*. 1996. Available at: https://unece.org/fileadmin/DAM/ie/capact/ppp/pdfs/rws2/emep_man_e.pdf (accessed 24 June 2021).
8. Keresztesi Á., Nita I.-A., Birsan M.-V., Bodor Z., Pernyeszi T., Micheu M. M., Szép R. Assessing the variations in the chemical composition of rainwater and air masses using the zonal and meridional index. *Atmospheric Research*, 2020, vol. 237, art. 104846. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104846>
9. Charlson R. J., Rodhe H. Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, 1982, vol. 295, no. 5851, pp. 683–685. <https://doi.org/10.1038/295683a0>
10. Svistov P. F., Pershina N. A., Polishchuk A. I., Pavlova M. T., Semenets E. S. *The state of atmospheric pollution in cities on the territory of Russia for 2017–2019. Voeikov Main Geophysical Observatory, St. Petersburg*. Available at: http://voeikovmgo.ru/?option=com_content&view=article&id=40:perechen-materialov-izdannyykh-ggo&catid=41&Itemid=24&lang=ru (accessed 20 July 2021).
11. *UNECE. Mapping Manual 2004. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, ICP Modelling and Mapping. 2004*. Available at: http://icpmapping.org/cms/zeigeBereich/5/manual_und_downloads.html (accessed 20 July 2021).
12. *Monitoring of atmospheric air in Belarus. Yearbook of the state of atmospheric air. 2018 and 2019. Chemical composition of atmospheric precipitation*. Available at: <https://rad.org.by/articles/vozduh/> (accessed 24 May 2021).
13. Kakareka S. V. Trends of sulfur dioxide content in the atmospheric air on the territory of Belarus. *Prirodopol'zovanie [Nature Management]*, 2017, vol. 31, pp. 24–34 (in Russian).
14. *National system of environmental monitoring. Monitoring of atmospheric air. Observation results for 2016–2019*. Available at: <https://www.nsmos.by/content/173.html> (accessed 24 May 2021).
15. *EMEP/CCC Reports 1975-2020*. Available at: <https://projects.nilu.no/ccc/reports.html> (accessed 04 March 2021).
16. *Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012*. Joint Report of the EMEP Task Force on Measurements and Modelling (TFMM), Chemical Co-ordinating Centre (CCC), Meteorological Synthesizing Centre-East (MSC-E), Meteorological Synthesizing Centre-West (MSC-W). EMEP/CCC-Report 1/2016. Available at: https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2016/AIR/Publications/Air_pollution_trends_in_the_EMEP_region.pdf (accessed 24 June 2021).

17. Fagerli H., Aas W. Trends of nitrogen in air and precipitation: Model results and observations at EMEP sites in Europe 1980–2003. *Environmental Pollution*, 2008, vol. 154, no. 3, pp. 448–461. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.024>

18. Vestreng V., Myhre G., Fagerli H., Reis S., Tarrasón L. Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, vol. 7, no. 13, pp. 3663–3681. <https://doi.org/10.5194/acp-7-3663-2007>

Информация об авторах

Какарека Сергей Витальевич – д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sk001@yandex.ru.

Кокоси Юлия Геннадьевна – канд. географ. наук, ст. науч. сотрудник. Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: y-kokosh@mail.ru.

Кудревич Мария Александровна – мл. науч. сотрудник. Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kudrevich.mary.1991@gmail.com.

Information about the authors

Kakareka Sergey V. – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Skorina Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sk001@yandex.ru.

Kokosh Yuliya G. – Ph. D. (Geography), Senior researcher. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Skorina Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: y-kokosh@mail.ru.

Kudrevich Mariya A. – Junior researcher. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Skorina Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kudrevich.mary.1991@gmail.com.

С. А. Лысенко, академик В. Ф. Логинов

Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ЭМИССИИ АНТРОПОГЕННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ЛЕТНЕГО ПОТЕПЛЕНИЯ НА ТЕРРИТОРИИ ЕВРОПЫ

Аннотация. Исследована связь между аэрозольными загрязнениями воздуха и летней температурой воздуха на территории Европы. Выявлены высокие коэффициенты корреляции между широтными распределениями зонально осредненных трендов отмеченных величин. На основе полученных уравнений регрессии оценены потенциальные эффекты от снижения аэрозольной эмиссии для оптической толщины облаков, температуры воздуха и количества атмосферных осадков на территории Европы. Показано, что в результате снижения эмиссии аэрозолей средняя летняя температура на территории Европы за период 2000–2020 гг. могла повыситься на 0,53 °С, что составляет примерно 73 % наблюдаемого здесь летнего потепления. Полученные эмпирические оценки подтверждены результатами спутниковых наблюдений и численными расчетами изменений составляющих радиационного баланса на верхней границе атмосферы. Показано, что снижение эмиссии антропогенных аэрозолей в Европе могло привести к увеличению среднего радиационного баланса для территории Европы в летние месяцы на 2,27 Вт/м², что составляет примерно 65 % его реального изменения. Увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере за те же годы внесло гораздо меньший вклад в наблюдаемое изменение радиационного баланса – 17,5 %, что свидетельствует в пользу гипотезы о главенствующей роли аэрозолей в летнем потеплении на территории Европы.

Ключевые слова: аэрозоли, облачность, радиационный баланс, изменение климата

Для цитирования. Лысенко, С. А. Оценки влияния эмиссии антропогенных аэрозолей на скорость летнего потепления на территории Европы / С. А. Лысенко, В. Ф. Логинов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 734–741. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-734-741>

Sergey A. Lysenko, Academician Vladimir F. Loginov

Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

ESTIMATION OF THE ANTHROPOGENIC AEROSOL EMISSION EFFECT ON THE RATE OF SUMMER WARMING IN EUROPE

Abstract. A relationship between aerosol air pollutions and summer air temperatures in Europe was studied. High correlation coefficients between the latitudinal distributions of the zone-averaged trends of the mentioned parameters were found. The potential effects of decrease in the aerosol emission on the cloud optical depth, in the air temperature, and the amount of precipitation in the territory of Europe were estimated on the basis of the obtained regression equations. It was shown that due to the aerosol emission decrease, the average summer temperature in Europe in 2000–2020 could increase by 0.53 °C, which is ~73 % of total summer warming in the region. The empirical estimates obtained in the work were confirmed by the satellite observation data and the numerical calculations of changes in radiation balance components at the top of the atmosphere. It was shown that the radiation emission decrease in the territory of Europe could increase the average radiation balance in Europe in summer months by 2.27 W/m², which is ~65 % of its total change. The increase in the carbon dioxide content in the atmosphere during the same period contributed much less to the observed change in the radiation balance (17.5 %), which supports the hypothesis about the dominant role of aerosols in summer warming in Europe.

Keywords: aerosols, clouds, radiation budget, climate change

For citation. Lysenko S. A., Loginov V. F. Estimation of the anthropogenic aerosol emission effect on the rate of summer warming in Europe. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 734–741 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-734-741>

Введение. Европейские страны в последние десятилетия остро ощущают последствия неблагоприятных изменений климата, особенно в летние месяцы. Средняя температура воздуха в Европе в 2015–2020 гг. превысила доиндустриальное значение примерно на 2 °С, что на градус больше увеличения средней температуры Земного шара [1]. Проекция климатических моделей на конец текущего столетия показывают, что по отношению к периоду 1971–2000 гг. потепление на

территории Европы может составить от 1,0 до 4,5 °С при умеренной (RCP4.5) и от 2,5 до 5,5 °С при высокой (RCP8.5) антропогенной эмиссии парниковых газов в атмосферу [2]. Еще с более высокими темпами, опережающими прогнозы современных климатических моделей, растут максимальные температуры воздуха в Европе, представляющие серьезную угрозу для здоровья людей, сельского хозяйства и окружающей среды [3].

Важным фактором, обуславливающим колебания притока солнечной радиации и летней температуры воздуха, может быть аэрозольное загрязнение атмосферы. Природоохранные мероприятия, проводимые в последние десятилетия во многих развитых странах, наряду с экологизацией промышленного производства и автотранспорта способствуют снижению аэрозольного загрязнения атмосферы. Это, в свою очередь, способствует увеличению количества поступающего на Землю солнечного излучения и дополнительному нагреву подстилающей поверхности. Кроме того, аэрозольные частицы, выступая в качестве ядер конденсации, оказывают влияние на формирование облаков и их микрофизические характеристики [4; 5]. Некоторые аэрозоли с высокой светопоглощающей способностью могут увеличивать теплосодержание атмосферы и охлаждать подстилающую поверхность, вследствие чего замедляется атмосферная конвекция и, напротив, затрудняется формирование облаков [6; 7]. Таким образом, роль аэрозоля в изменении климата неоднозначна и требует тщательного изучения, что особенно актуально в свете современного глобального потепления.

В настоящей работе представлены модельные и эмпирические оценки вклада аэрозольных загрязнений атмосферы на летнее потепление в Европе. В исследованиях использовались: 1) данные дистанционного зондирования Земли, включающие оптическую толщину аэрозоля и облаков, общую облачность, интегральное содержание в атмосфере водяного пара, альbedo подстилающей поверхности и составляющие радиационного баланса на верхней границе атмосферы; 2) метеорологические данные реанализа Европейского центра среднесрочных прогнозов погоды ERA5; 3) численные расчеты переноса коротковолнового и длинноволнового излучения в атмосфере для территории Европы. Эмпирические оценки изменения летней температуры на территории Европы в результате снижения эмиссии антропогенных аэрозолей сопоставлены с результатами численного моделирования и прямых спутниковых измерений радиационного баланса на верхней границе атмосферы.

Эмпирические оценки влияния аэрозольных загрязнений воздуха на температуру, облачность и количество осадков. Согласно данным Европейского агентства по окружающей среде, за период с 1990 по 2019 г. в странах ЕС произошло значительное снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу [8]: диоксида серы (SO_2) в 12,2 раза, оксидов азота (NO_x) в 2,5 раза, аммиака (NH_3) на 26 %, неметановых летучих органических соединений в 2,7 раз, твердых частиц ($\text{PM}_{2,5}$) на 37 %. Такой значительный прогресс в сокращении эмиссии аэрозолей и предшествующих им газовых примесей стал результатом подписания и ратификации странами ЕС Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния – важного международного соглашения, затрагивающего вопросы загрязнения воздуха, его воздействие на окружающую среду и здоровье людей.

Снижение эмиссии загрязняющих веществ, безусловно, повлияло на прозрачность атмосферы и радиационный баланс в системе «атмосфера–подстилающая поверхность», что достаточно наглядно подтверждают данные дистанционного зондирования Земли, представленные на рис. 1.

Средняя для лета аэрозольная оптическая толщина (Aerosol Optical Thickness – AOT) за последние 20 лет уменьшилась практически на всей территории Европы, причем больше всего в наиболее развитых странах, лидирующих по уровню эмиссией антропогенных аэрозолей (рис. 1, *a*). Статистически достоверное снижение AOT при уровне значимости $p = 0,01$ отмечается на 40 % территории Европы. Средняя величина статистически достоверного уменьшения AOT составляет примерно $-0,045$.

Одновременно со снижением уровня аэрозольного загрязнения атмосферы, произошло уменьшение и средней оптической толщи (Cloud Optical Thickness – COT) облаков, заметно коррелирующее с изменением AOT (рис. 1, *b*). Учитывая преобладающее западное направление атмосферного переноса в Европе, корреляции между трендами AOT и COT целесообразно рассматривать для их зонально осредненных распределений. Соответствующие распределения представлены на рис. 2.

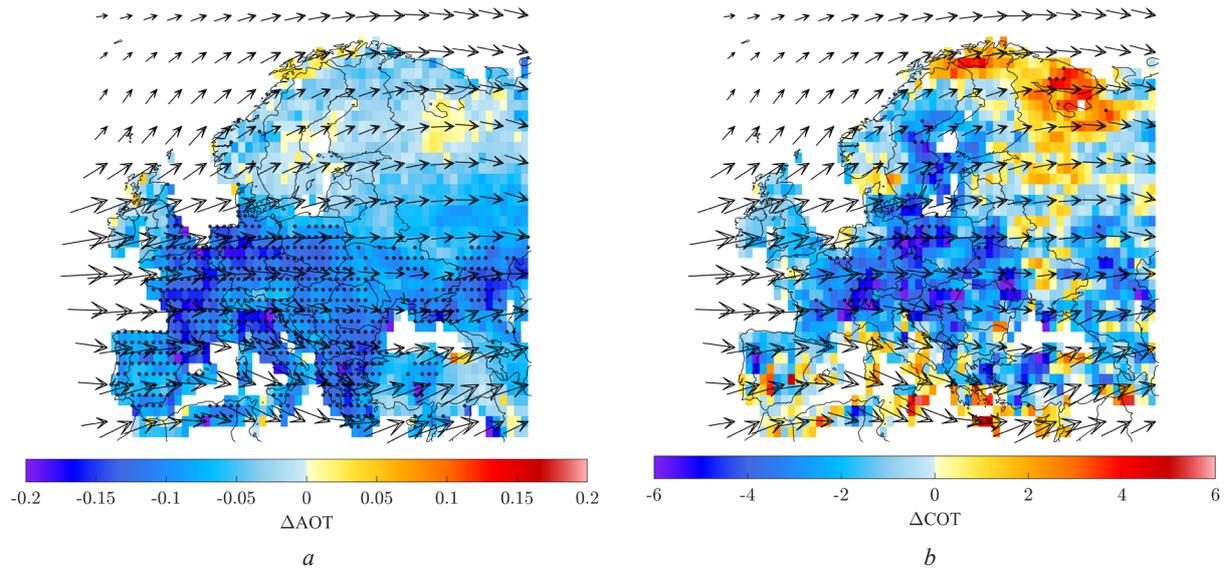


Рис. 1. Пространственные распределения изменений оптических толщин аэрозоля (*a*) и облаков (*b*) с 2000 по 2020 г. Стрелками на рисунках показано среднее для лета направление адвекции воздушных масс

Fig. 1. Spatial distribution of changes in aerosol (*a*) and cloud (*b*) optical depth from 2000 to 2020. Arrows indicate average direction of air mass advection in summer

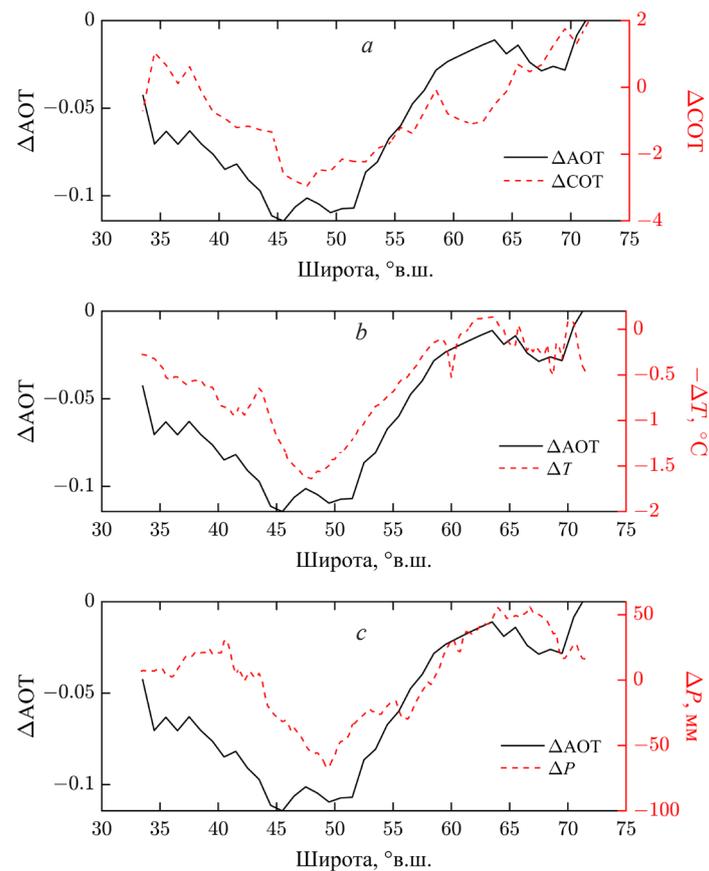


Рис. 2. Широтные распределения зонально осредненных изменений оптической толщины облаков (*a*), средней температуры (*b*) и суммы атмосферных осадков (*c*) в сопоставлении с изменением аэрозольной оптической толщины для летнего периода

Fig. 2. Latitudinal distribution of zonally averaged changes in cloud optical depth (*a*), average temperature (*b*) and amount of precipitation (*c*) in comparison with changes in aerosol optical depth for summer

Минимум обоих распределений приходится на центральную зону Европы (44–52° с. ш.), где сконцентрировано основное промышленное производство и транспортные потоки. Их экологизация, вероятно, и обеспечила столь сильное снижение уровня аэрозольных загрязнений воздуха. Коэффициент корреляции между широтными распределениями трендов АОТ и СОТ составляет 0,71. Исходя из уравнения регрессии между ними ($\Delta\text{СОТ} = 26\Delta\text{АОТ} + 0,04$) можно оценить влияние уменьшения аэрозольного загрязнения воздуха на среднюю оптическую толщину облаков в Европе. Так при средней для Европы величине статистически достоверного уменьшения АОТ ($-0,045$) из данного уравнения получим $\Delta\text{СОТ} \approx 1,21$, что составляет примерно 7,1 % от среднего для Европы значения $\text{СОТ} = 16,93$. Таким образом, уменьшение эмиссии антропогенных аэрозолей могло оказать существенное влияние на оптические свойства облаков, а значит и на радиационный и тепловой баланс на территории Европы.

Теперь рассмотрим связь изменений АОТ и температурно-влажностных условий на территории Европы. Среднезональные изменения летней температуры воздуха (T), суммы летних осадков (P) и АОТ в рассматриваемом регионе с 2000 по 2020 г. сопоставлены на рис. 2 *b, c*. Видно, что среднезональные изменения указанных величин достаточно хорошо согласуются друг с другом. Статистически значимые изменения температуры и количества осадков приходятся на широтную зону, соответствующую максимальному снижению АОТ. Однако в отличие от изменений АОТ, максимумы изменений T и P смещены к востоку Европы, что может быть следствием западного переноса воздуха. Несмотря на то что аэрозоли способны влиять на формирование облаков и их свойства в пределах каждого конкретного региона, осадки из облаков, «модифицированных» аэрозолями, могут выпадать на значительном удалении от источника аэрозолей. Кроме того, сами аэрозоли могут увлекаться воздушными течениями и переноситься на расстояние в тысячи километров, что хорошо подтверждается примером переноса пыли из пустыни Сахара через всю тропическую часть Атлантического океана.

Коэффициент корреляции между $\Delta\text{АОТ}$ и ΔT составляет $-0,89$. Его отрицательный знак свидетельствует об охлаждающем эффекте атмосферных аэрозолей, проявляющемся посредством как их прямого, так и косвенного (через изменение оптической толщины облаков) радиационного эффекта. Уравнение регрессии между $\Delta\text{АОТ}$ и ΔT ($\Delta T = -12\Delta\text{АОТ} - 0,01$) позволяет оценить потенциальный температурный эффект от уменьшения АОТ на территории Европы в XXI в.: $\Delta T \approx 0,53$ °С. Фактическое увеличение средней летней температуры воздуха в рассматриваемом регионе составляет по данным реанализа ERA5 примерно 0,73 °С. Таким образом, снижение уровня аэрозольного загрязнения воздуха может обуславливать до 73 % летнего потепления в Европе.

Положительный коэффициент корреляции ($r = 0,78$) между широтными распределениями $\Delta\text{АОТ}$ и ΔP может означать, что аэрозоли в целом увеличивают количество атмосферных осадков в Европе, а их систематическое снижение «иссушает» климат в летний период. Исходя из эмпирического уравнения регрессии $\Delta P = 704\Delta\text{АОТ} + 2,26$ можно сделать вывод, что в результате сокращения аэрозольной эмиссии средняя сумма летних осадков на территории Европы могла уменьшиться на 29,4 мм, т. е. примерно на 17 % от ее среднего значения.

Модельные оценки изменений радиационного баланса на территории Европы в результате снижения эмиссии аэрозолей. Оценки прямого эффекта аэрозолей на коротко- и длинноволновую радиацию, уходящую с верхней границы атмосферы, выполнялись использованием разработанной модели переноса излучения в системе «атмосфера–подстилающая поверхность» [9], адаптированной для территории Европы.

Влияние аэрозолей на атмосферную радиацию оценивалось для летнего периода, когда солнечная радиация и прямой радиационный эффект аэрозолей достигают максимальных значений. Средний поток солнечного излучения, поступающего на верхнюю границу атмосферы, рассчитывался в зависимости от широты местности. Модельные параметры микроструктуры аэрозоля (функция распределения частиц по размерам и комплексный показатель преломления) выбраны в соответствии с данными многолетних наблюдений в сети AERONET для территории Европы. Остальные параметры модели переноса излучения задавались в соответствии с данными спутникового спектрорадиометра MODIS. Оптическая толщина аэрозоля, содержание в атмосфере

водяного пара и облачное покрытие – наиболее изменчивые во времени и в пространстве параметры атмосферы – задавались отдельно для каждого узла расчетной сетки, покрывающей территорию Европы с шагом 1° . Оптическая толщина и высота верхней границы облаков, а также эффективный радиус облачных капель задавались во всех узлах расчетной сетки равными их средним значениям для территории Европы в летние месяцы. Спектр альbedo подстилающей поверхности рассчитывался как суперпозиция обобщенных спектров альbedo почвы и зеленой растительности, взятых из базы данных ASTER. Весовой вклад каждого из упомянутых спектров в общий спектр альbedo задавался на основе среднего значения вегетационного индекса NDVI, пространственное распределение которого соответствовало данным MODIS. Для концентрации малых газовых компонент и других физических параметров атмосферы использовалась стандартная модель для лета средних широт. Концентрация углекислого газа в атмосфере задавалась равной ее современному значению – около 415 ppm.

Спектры уходящего с верхней границы атмосферы электромагнитного излучения рассчитывались при двух значениях аэрозольной оптической толщины, соответствующих начальной и конечной точкам ее линейного тренда для периода 2000–2020 гг. Вычисленное изменение интегрального по спектру потока уходящего излучения дает оценку радиационного эффекта от снижения эмиссии аэрозолей за отмеченные годы для случая безоблачной атмосферы. Аналогичный радиационный эффект при частичной облачности можно оценить (без учета косвенных эффектов аэрозолей на облака) с использованием среднего покрытия атмосферы облаками, полученного по данным MODIS. Пространственное распределение результирующего радиационного эффекта аэрозолей, рассчитанного на основе модели переноса излучения, представлено на рис. 3. Преимущественно отрицательный знак изменения потока электромагнитного излучения, уходящего с верхней границы атмосферы, говорит о том, что в системе «атмосфера–подстилающая поверхность» стало оставаться больше энергии, доступной для ее нагревания, по причине уменьшения обратного рассеяния солнечного излучения атмосферными аэрозолями.

За счет снижения эмиссии аэрозолей приток радиации в систему «атмосфера–подстилающая поверхность» для территории Европы увеличился лишь за последние 20 лет в среднем на $2,27 \text{ Вт/м}^2$,

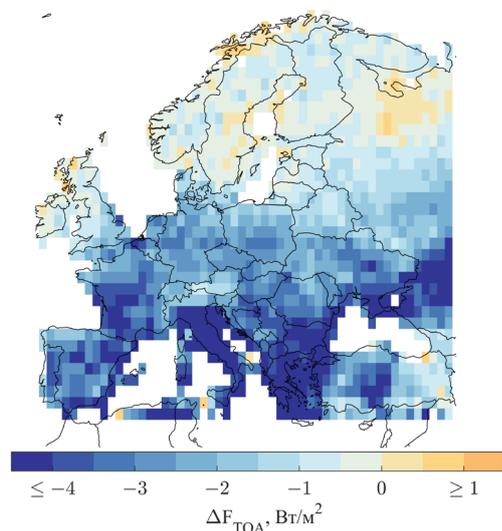


Рис. 3. Пространственное распределение изменения потока излучения, уходящего с верхней границы атмосферы, связанного с уменьшением содержания в атмосфере аэрозолей за период с 2000 по 2020 г.

Fig. 3. Spatial distribution of changes in radiation flux from the top of the atmosphere, related to decrease in aerosol content in the atmosphere from 2000 to 2020

что примерно в полтора раза превышает парниковый эффект, вызванный увеличением концентрации CO_2 в атмосфере за период 1960–2020 гг. Это обстоятельство, безусловно, сыграло свою роль в повышении летних температур на территории Европы.

В подтверждение к вышесказанному рассмотрим результаты прямых измерений радиационного баланса на верхней границе атмосферы, выполняемых в рамках спутникового эксперимента CERES (Clouds and the Earth's Radiant Energy System) с 2000 года. Карты изменений общего радиационного баланса и отдельно его коротковолновой и длинноволновой составляющих за 2000–2020 гг., полученные по данным CERES, приведены на рис. 4. Положительные значения изменений радиационного баланса соответствуют увеличению энергии, поглощаемой в системе «атмосфера–подстилающая поверхность», а отрицательные – ее уменьшению.

Представленные распределения позволяют сделать несколько важных выводов. Во-первых, европейский регион, обозначенный на рис. 4, а прямоугольником, отличается одним из наибольших для материковой части северного полушария повышением дисбаланса между приходящей от Солнца энергией и энергией, излучаемой обратно в космос. Особенно сильное увеличение радиационного баланса приходится на территорию

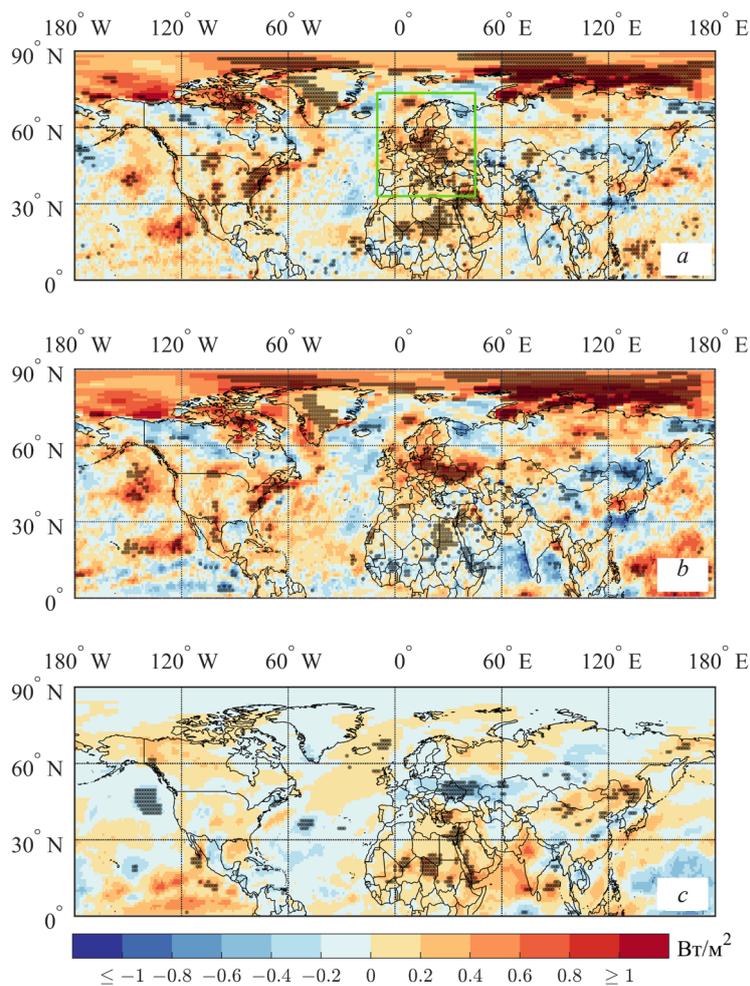


Рис. 4. Изменения суммарного радиационного баланса (a) и его коротковолновой (b) и длинноволновой составляющих (c) за 2000–2020 гг., рассчитанные на основе данных спутникового эксперимента CERES. Точками отмечены регионы со статистически достоверными трендами (при уровне значимости $p = 0,05$)

Fig. 4. Changes in total radiation balance (a) and its shortwave (b) and longwave components (c) in 2000–2020, calculated on the basis of CERES satellite experiment data. Regions with statistically reliable trends are marked with dots (significance level $p = 0.05$)

Восточной Европы, где оно соответствует уровню значимости $p = 0,05$. Сопоставимые с Европой темпы увеличения радиационного баланса отмечаются на восточном побережье США, где также располагаются наиболее промышленно развитые районы. В обоих регионах в последние два десятилетия отмечается уменьшение аэрозольно-газовых выбросов и увеличение прозрачности атмосферы.

Второй важный вывод состоит в том, что увеличение радиационного баланса в Европе и США происходит главным образом за счет коротковолновой радиации (рис. 4, b). В Европе наибольшее увеличение притока солнечной радиации отмечается для Украины и Прибалтийских стран, в которых темпы промышленного производства в последние десятилетия значительно снизились, а вместе с этим уменьшилась и эмиссия антропогенных аэрозолей.

Согласно данным CERES, приток солнечной радиации в систему «атмосфера–подстилающая поверхность» для территории Европы за период 2000–2020 гг. составил в среднем $4,9 \text{ Вт/м}^2$, тогда как отток длинноволнового излучения за отмеченные годы составил $-1,19 \text{ Вт/м}^2$. Увеличение суммарного радиационного баланса за те же годы составило в среднем $3,48 \text{ Вт/м}^2$. Таким образом, общий радиационный форсинг за отмеченные годы примерно на 71 % был обусловлен уменьшением уходящего в космос коротковолнового излучения, что могло быть следствием уменьшения

облачности и содержания аэрозолей в атмосфере. Уменьшением облачности также можно объяснить и наблюдаемое увеличение потока уходящего длинноволнового излучения (рис. 4, с).

Как было показано на основе численного моделирования переноса излучения в атмосфере, увеличение радиационного баланса за счет очищения атмосферы от аэрозолей составило для территории Европы в среднем $2,27 \text{ Вт/м}^2$, что на 65 % объясняет реальное увеличение радиационного баланса за отмеченные годы. Примечательно, что увеличение концентрации CO_2 за те же годы (с 369,7 ppm в 2000 г. до 414,2 ppm в 2020 г.) оказало парниковый эффект около $0,61 \text{ Вт/м}^2$, что может объяснить лишь 17,5 % наблюдаемой величины радиационного форсинга для территории Европы.

Таким образом, снижение эмиссии антропогенных аэрозолей, достигнутое в результате природоохранных мероприятий, экологизации промышленности и транспорта, а также перехода к «зеленой» экономике в ряде европейских стран, могло оказать преобладающий эффект на рост летней температуры в Европе в последние десятилетия. В пользу этого вывода говорят и данные метеорологических наблюдений [3], согласно которым скорость роста максимальных дневных температур достигает наибольших значений в Центральной Европе, включающей наиболее продвинутое в плане «зеленой» экономики страны. В этом регионе рост экстремальных летних температур (выше 99 процентиля) за период 1950–2018 гг. на 50 % превысил рост средней летней температуры. При этом современные климатические модели семейства EURO-CORDEX оказываются не способны объяснить наблюдаемый рост экстремальных летних температур и количества дней с такими температурами в Европе и склонны существенно занижать рост температурных экстремумов. В связи с этим можно полагать, что учет отмеченных нами климатических эффектов от снижения эмиссии аэрозолей позволит значительно уменьшить расхождение между расчетами климатических моделей и данными наблюдений.

Список использованных источников

1. C3S, 2020. European state of the climate 2019 // *Climate Bulletin*. – Copernicus Climate Change Service [Electronic resource]. – Mode of access: <https://climate.copernicus.eu/ESOTC/2019/>. – Date of access: 20.11.2020.
2. EURO-CORDEX: New high-resolution climate change projections for European impact research / D. Jacob [et al.] // *Reg. Environ. Change*. – 2013. – Vol. 14, N 2. – P. 563–578. <https://doi.org/10.1007/s10113-013-0499-2>
3. Lorenz, R. Detection of a Climate Change Signal in Extreme Heat, Heat Stress, and Cold in Europe From Observations / R. Lorenz, Z. Stalhandske, E. M. Fischer // *Geophys. Res. Lett.* – 2019. – Vol. 46, N 14. – P. 8363–8374. <https://doi.org/10.1029/2019gl082062>
4. Гинзбург, А. С. Влияние естественных и антропогенных аэрозолей на глобальный и региональный климат / А. С. Гинзбург, Д. П. Губанова, В. М. Минашкин // *Рос. хим. журн.* – 2008. – Т. 52, № 5. – С. 112–119.
5. Кондратьев, К. Я. Свойства, процессы образования и последствия воздействия атмосферного аэрозоля: от нано- до глобальных масштабов / К. Я. Кондратьев, Л. С. Ивлев, В. Ф. Крапивин. – СПб., 2007. – 859 с.
6. Reduction of tropical cloudiness by soot / A. S. Ackerman [et al.] // *Science*. – 2000. – Vol. 288, N 5468. – P. 1042–1047. <https://doi.org/10.1126/science.288.5468.1042>
7. Langenbrunner, B. Aerosol-driven seasonality / B. Langenbrunner // *Nat. Clim. Chang.* – 2020. – Vol. 10, N 8. – Art. 708. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0868-z>
8. Air pollutant emissions data viewer (Gothenburg Protocol, LRTAP Convention) 1990–2019 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer-4>. – Date of access: 20.11.2020.
9. Логинов, В. Ф. Современные изменения глобального и регионального климата / В. Ф. Логинов, С. А. Лысенко. – Минск, 2019. – 315 с.

References

1. C3S, 2020. *European state of the climate 2019. Climate Bulletin. Copernicus Climate Change Service*. Available at: <https://climate.copernicus.eu/ESOTC/2019/> (accessed 20 November 2020).
2. Jacob D., Jacob D., Petersen J., Eggert B., Alias A., Christensen O. B., Bouwer L. M., Braun A., Colette A., Déqué M., Georgievski G., Georgopoulou E., Gobiet A., Menut L., Nikulin G., Haensler A., Hempelmann N., Jones C., Keuler K., Kovats S., Kröner N., Kotlarski S., Kriegsmann A., Martin E., Meijgaard E. van, Moseley C., Pfeifer S., Preuschmann S., Radermacher C., Radtke K., Rechid D., Rounsevell M., Samuelsson P., Somot S., Soussana J.-F., Teichmann C., Valentini R., Vautard R., Weber B., Yiou P. EURO-CORDEX: New high-resolution climate change projections for European impact research. *Regional Environmental Change*, 2013, vol. 14, no. 2, pp. 563–578. <https://doi.org/10.1007/s10113-013-0499-2>

3. Lorenz R., Stalhandske Z., Fischer E. M. Detection of a Climate Change Signal in Extreme Heat, Heat Stress, and Cold in Europe From Observations. *Geophysical Research Letters*, 2019, vol. 46, no. 14, pp. 8363–8374. <https://doi.org/10.1029/2019gl082062>
4. Ginzburg A. S., Gubanova D. P., Minashkin V. M. Influence of natural and anthropogenic aerosols on global and regional climate. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, no. 9, pp. 2062–2070. <https://doi.org/10.1134/s1070363209090382>
5. Kondrat'ev K. Ya., Ivlev L. S., Krapivin V. F. *Properties, formation processes and consequences of atmospheric aerosol impacts: from nano- to global scales*. Saint Petersburg, 2007. 859 p. (in Russian).
6. Ackerman A. S., Toon O. B., Stevens D. E., Heymsfield A. J., Ramanathan V., Welton E. J. Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science*, 2000, vol. 288, no. 5468, pp. 1042–1047. <https://doi.org/10.1126/science.288.5468.1042>
7. Langenbrunner B. Aerosol-driven seasonality. *Nature Climate Change*, 2020, vol. 10, no. 8, art. 708. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0868-z>
8. *Air pollutant emissions data viewer (Gothenburg Protocol, LRTAP Convention) 1990–2019*. Available at: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer-4> (accessed 20 November 2020).
9. Loginov V. F., Lysenko S. A. *Modern changes of global and regional climate*. Minsk, 2019. 315 p. (in Russian).

Информация об авторах

Лысенко Сергей Александрович – д-р физ.-мат. наук, профессор, директор. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lysenko.nature@gmail.com.

Логинов Владимир Федорович – академик, д-р географ. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nature@ecology.basnet.by.

Information about the authors

Lysenko Sergey A. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Director. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lysenko.nature@gmail.com.

Loginov Vladimir F. – Academician, D. Sc. (Geography), Professor, Chief researcher. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nature@ecology.basnet.by.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCESUDC 622.788:662.8.055(045)
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-742-748>Received 12.08.2021
Поступило в редакцию 12.08.2021**Academician Sergei A. Chizhik¹, Olga M. Volchek²,
Corresponding Member Viktor Y. Prushak³**¹*Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*²*Baranovich State University, Baranovich, Republic of Belarus*³*Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production, Soligorsk, Republic of Belarus***SIMULATION OF RADIAL OSCILLATIONS OF A SPRING-LOADED ROLL
IN A ROLL COMPACTOR**

Abstract. Carried out simulation of oscillations of a spring-loaded roll in a roll compactor when interacting the powder being compacted with the rolls. Considering the separation of the feed and compaction areas in the contact area of the roll with the material being compacted, we obtain the dependence of the force acting on the roll on the gap size between the rolls. It is shown that this dependence is non-linear, and it can be described with a sufficiently high accuracy degree by an exponential function with a negative exponent in the working range. The given numerical solution of the equation of free nonlinear oscillations of the spring-loaded roll has shown that considering the deformation of the material being compacted leads to a reduction of the natural frequency of the system by 20–25 % compared to the case, where the pressure force of the powder on the roll is assumed to be independent of the gap size. The nonlinearity of the dependence of the pressure force on the gap also leads to the increase by 10 % in the calculated values of the maximum displacements. The developed approach to the calculation of oscillations of the spring-loaded roll in the roll compactor enables to take into account the peculiarities of deformation of the powder being compacted during its interaction with the rolls. In addition, it allows estimating the frequencies and oscillation amplitudes and setting the optimum range of spring rate values, at which the occurrence of resonance in the machine is not possible.

Keywords: roll compactor, powder, rolls, oscillations, elastic forces, resonance, simulation**For citation.** Chizhik S. A., Volchek O. M., Prushak V. Y. Simulation of radial oscillations of a spring-loaded roll in a roll compactor. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 742–748. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-742-748>**Академик С. А. Чижик¹, О. М. Волчек², член-корреспондент В. Я. Прушак³**¹*Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*²*Барановичский государственный университет, Барановичи, Республика Беларусь*³*Солигорский институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством, Солигорск, Республика Беларусь***МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОДПРУЖИНЕННОГО
ВАЛКА ВАЛЬЦ-ПРЕССА**

Аннотация. Выполнено моделирование колебаний подпружиненного вала вальц-пресса при взаимодействии прессуемого порошка с вальцами. С учетом выделения в области контакта вала с прессуемым материалом зон подачи и прессования, получена зависимость силы, действующей на валок, от величины зазора между вальцами. Показано, что эта зависимость имеет нелинейный характер, причем в рабочем диапазоне с достаточно высокой степенью точности может быть описана степенной функцией с отрицательным показателем степени. Приведено численное решение уравнения свободных нелинейных колебаний подпружиненного вала, которое продемонстрировало, что учет деформирования сжимаемого материала приводит к снижению частот собственных колебаний системы на 20–25 % по сравнению со случаем, при котором сила давления порошка на валок принимается не зависящей от величины зазора. Нелинейность зависимости силы давления от зазора приводит также к увеличению на 10 % расчетных значе-

ний максимальных смещений. Разработанный подход к расчету колебаний поддресоренного валка вальц-пресса позволяет учесть особенности деформирования прессуемого порошка при его взаимодействии с валками, а также позволяет, наряду с оценкой частот и амплитуд колебаний, установить оптимальный диапазон значений коэффициента жесткости пружины, при котором появление резонанса в машине будет невозможно.

Ключевые слова: вальц-пресс, порошок, валки, колебания, силы упругости, резонанс, моделирование

Для цитирования. Чижик, С. А. Моделирование радиальных колебаний подпружиненного валка вальц-пресса / С. А. Чижик, О. М. Волчек, В. Я. Прушак // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 742–748. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-742-748>

Introduction. The functioning of a roll compactor is determined both by the characteristics of the machine itself and by the parameters of the material being compacted. In an ideal case, the compacting process would be stationary and the rolls would be constantly in a true equilibrium if all powder particles being compacted have the same size, constant material density and as well as constant pressure value which ensures uniform powder feeding, etc. Variations in the above parameters, however, lead to oscillations of the rolls in a radial direction. To ensure a continuous compacting process and to reduce the forces acting on the rolls, which are caused by load variations, one of the rolls is spring-loaded. In the case of resonance, roll's oscillation can lead to inhomogeneity of the flakes, which in turn can have a negative effect on the quality of the final product.

To exclude resonance from the operating mode it is necessary to know oscillation parameters of the spring-loaded roll, which depend both on the mass of oscillating parts and spring rate, and on the amount and characteristics of the material being compacted and located between the rolls.

The information available in the literature on powder compacting machines for the production of granulated fertilizers, including potassium chloride (KCl), is mostly of descriptive or promotional nature [1–3]. The theoretical basis to determine the specifications of the used equipment has remained practically unchanged since the 1980s at the territory of the CIS countries [4–6].

Over recent years, there appeared a number of papers dealing with the determination of forces acting on rolls during powder compacting [7–9]. Both analytical and numerical methods are used for this purpose. In the paper [10] powder deformation model has been developed. This model enables to determine the forces acting on the rolls. However, the processes associated with oscillations of spring-loaded rolls have not been considered in these papers.

In the paper [11], an attempt is made to estimate the natural frequencies of a spring-loaded roll crusher. However, in this work it is assumed that the change of forces acting on the roll occurs according to the linear law, which does not correspond to the actual distribution of such forces. The purpose of this work is to develop an algorithm for calculating the oscillations of a spring-loaded roll of a roll compactor, taking into account the peculiarities of interaction between the powder being compacted and the rolls.

Results and their discussion. Figure 1 shows a computational scheme designed to describe the oscillations of a spring-loaded roll.

During rolls rotation that drives the powder being pressed, they are subjected to distributed forces from the material being compacted. The projections of these forces are indicated in the figure by F_x and F_y . The elastic force F_{el} prevents horizontal movement. The dynamic equation of motion of the spring-loaded roll can be written as follows

$$m\ddot{x} = F_x - F_{el}. \tag{1}$$

When the rolls move by a distance x from the position at which there is no spring deformation, elastic forces arise, and they are proportional to the spring deformation

$$F_{el} = cx,$$

where c is the spring rate.

Calculation of force F_x acting on the roll 2 (see Fig. 1) will be performed according to the procedure described in the paper [10]. To describe powder compression, we introduce the angle θ changing from zero (horizontal line connecting

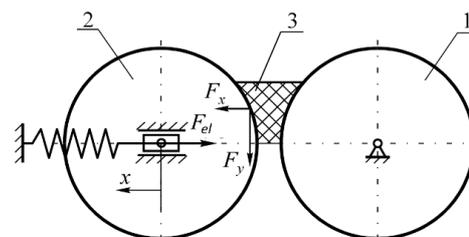


Fig. 1. Computational scheme of spring-loaded roll oscillations: 1 – a roll with a fixed axis; 2 – a roll with a movable axis; 3 – material being compacted

the rolls centres) to α as an argument (beginning the contact area between the powder and the roll). The contact area is divided into a feed area and a sealing area [12]. The feed area corresponds to the variation range of the angle θ from γ to α . The angle θ is determined by the formula

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\varphi + \arcsin \left(\frac{\sin \varphi}{\sin \delta} \right) \right),$$

where $\varphi = \arctg(f)$, f is the coefficient of friction between the powder mixture and the surface of the roll; δ is an angle of internal friction of the powder material (rad).

In the feed area, the dependence of the mean axial stress σ (also called hydrostatic pressure) on the angle θ is given by the differential equation

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{2R \cos \theta}{h_s + 2R(1 - \cos \theta)} \sigma \left[\frac{(1 + \sin \delta)(\operatorname{tg} \theta - f)}{(1 - \sin \delta)(1 + f \operatorname{tg} \theta)} - \operatorname{tg} \theta \right], \quad (2)$$

where R is the radius of the roll; h_s is distance between roll surfaces (gap).

The boundary condition for the beginning of the powder-roll contact region is

$$\sigma(\alpha) = \frac{p_0}{1 - \sin \delta}, \quad (3)$$

where p_0 is the feed pressure.

Solving the equation (2) taking into account (3), we obtain

$$\sigma(\theta) = \frac{p_0}{1 - \sin \delta} \exp \left(- \int_{\theta}^{\alpha} Q_{\text{supply}}(\zeta) d\zeta \right).$$

The function introduced here is defined by the formula

$$Q_{\text{supply}}(\zeta) = \frac{2R \cos \zeta}{h_s + 2R(1 - \cos \zeta)} \left[\frac{(1 + \sin \delta)(\operatorname{tg} \zeta - f)}{(1 - \sin \delta)(1 + f \operatorname{tg} \zeta)} - \operatorname{tg} \zeta \right].$$

Having the dependence $\sigma(\theta)$, the standard pressure p on the roll and shear stress τ_f can be calculated

$$p = \frac{\sigma}{1 + f \operatorname{tg} \theta}, \quad \tau_f = fp.$$

The angle γ corresponding to the transition to the sealing area is obtained by solving a non-linear equation

$$K \frac{\sin \gamma}{\cos^2 \gamma} \left(1 - 2 \cos \gamma + \frac{h_s}{2R} \right) = \frac{(1 + \sin \delta)(\operatorname{tg} \gamma - f)}{(1 - \sin \delta)(1 + f \operatorname{tg} \gamma)} - \operatorname{tg} \gamma \quad (2),$$

where K is compaction index [12].

In the sealing area, for the average axial stress instead of the formula (2), one should use the equation

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \sigma K \operatorname{tg} \theta \left(1 - \frac{2R \cos \theta}{h_s + 2R(1 - \cos \theta)} \right). \quad (4)$$

The continuity equation is used as the boundary condition

$$\sigma(\gamma) \Big|_{\text{supply}} = \sigma(\gamma) \Big|_{\text{pressing}}. \quad (5)$$

Solving the equation (4) with regard for (5) gives

$$\sigma(\theta) = \frac{p_0}{1 - \sin \delta} \exp \left(- \int_{\gamma}^{\alpha} Q_{\text{supply}}(\zeta) d\zeta \right) \exp \left(- \int_{\theta}^{\gamma} Q_{\text{pressing}}(\zeta) d\zeta \right),$$

where

$$Q_{\text{pressing}}(\zeta) = K \operatorname{tg} \zeta \left(1 - \frac{2R \cos \zeta}{h_s + 2R(1 - \cos \zeta)} \right).$$

The standard pressure on the roll and the shear stress can be expressed as the function $\sigma(\theta)$ and for the sealing area the corresponding formulas are as follows

$$p = \sigma(1 + \sin \delta) - \tau_f \operatorname{tg} \theta;$$

$$\tau_f = \frac{\sigma \operatorname{tg} \theta}{(1 + \operatorname{tg}^2 \theta)(1 + \sin \delta)} \left[\frac{2 \sin \delta}{1 - \sin \delta} + K \left(1 - \frac{h_s + 2R(1 - \cos \theta)}{2R \cos \theta} \right) \right].$$

The projection of the equivalent force F_x acting on the roll of length H , in turn, is determined by integrating the combination of normal and shear forces distributed over the contact surface of the powder with the roll

$$F_x = RH \int_0^\alpha (p \cos \theta + \tau_f \sin \theta) d\theta.$$

Figure 2 shows the force dependence on gap size between the rolls, obtained for the case $R = 0.5$ m, $H = 0.1$ m, $f = 0.3$, $K = 3$. This dependence is approximated with a high degree of accuracy by the following expression

$$F_x = 253h_x^{-1,814}. \tag{6}$$

Since the dependence $F_x(h_s)$ is non-linear, the eq. (1) is the non-linear differential equation of the second order. Its solution enables to find the parameters of free and forced oscillations of the rolls arising during operation.

Assume that the roll is made of steel and that its mass is $m = 900$ kg. If the nominal roll gap makes $h_s = 6$ mm, then it follows from fig. 2 that the corresponding value of the pressing force is $F_x = 2732$ kN. If we set that the undeformed state of the support spring corresponds to roll gap $h_{s0} = 4$ mm, we obtain the following spring rate of the support spring

$$c = \frac{F_x}{h_s - h_{s0}} = \frac{2732 \cdot 10^3}{0,006 - 0,004} = 1366 \cdot 10^6 \text{ H/M}.$$

Consequently, taking the position corresponding to the undeformed state of the support spring and substituting the expressions of the applied forces in the eq. (1), we obtain

$$900\ddot{x} = \frac{253}{(x + 0,004)^{1,814}} - 1366 \cdot 10^6 x. \tag{7}$$

Figure 3 shows graphs of free roll oscillations obtained by the Runge–Kutta’s Fourth Order Method for the case when at the initial moment of time the roll gap h_s was 5 mm and the initial speed of coordinate variation x was absent. The solid line corresponds to the differential eq. (7), and the dashed line to the

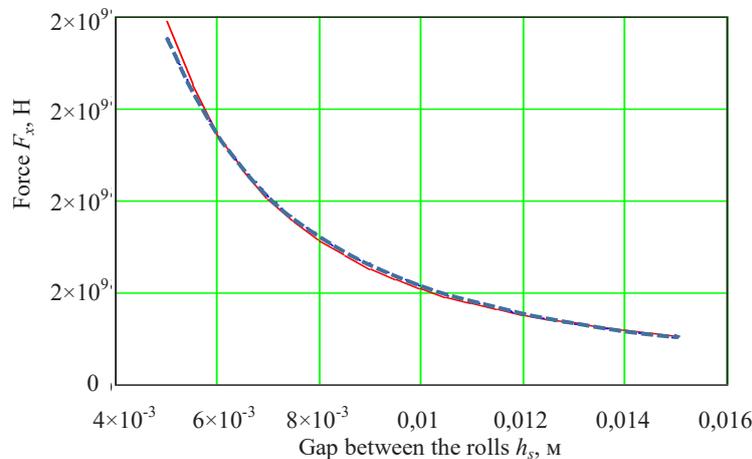


Fig. 2. Dependence of the force F_x on the gap h_s between the rolls at the feed pressure $p_0 = 106$ Pa: the solid line is the exact dependence; the dashed line is an approximation by the eq. (6)

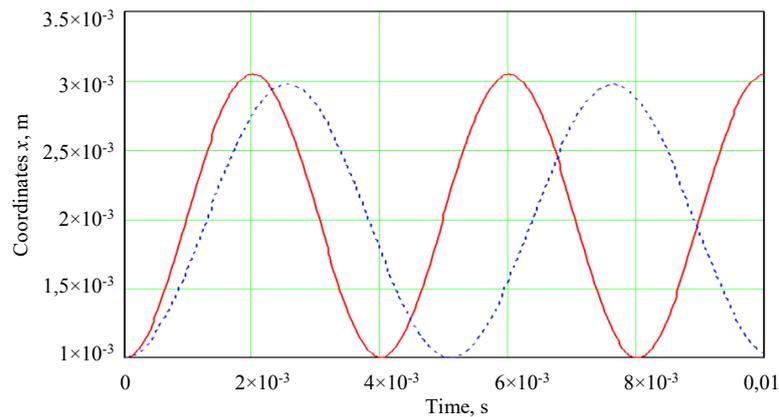


Fig. 3. Graphs of free roll oscillations considering the deformation features of the material being pressed (solid line) and without such consideration (dashed line)

version in which the force from the side of the material being compacted was assumed constant (this version corresponds to the well-studied linear oscillations of a material system with single degree of freedom).

From the graphs provided, one can see that taking into account the deformation of the material being compacted results in a 20–25 % decrease in the natural frequencies of the system. Due to the nonlinear dependence of the force F_x on the displacement, the maximum displacement from the equilibrium position is approximately 10 % higher compared to the case of linear oscillations.

The considered case of roll oscillations corresponds to nonlinear oscillations of the considered system. In the case of small deviations Δx from the equilibrium position, dependence (6) can be linearized [13]. In this case, the expression for the pressure force on the roll of the material being compacted in the neighborhood of the point with the coordinate x is written in the following form

$$F_x = F_{x0} - k\Delta x, \quad (8)$$

where F_{x0} is the value of the pressing force corresponding to the coordinate x ; k is the stiffness coefficient determining the deformation of the material being compacted in the area under consideration.

The value of the rate k can be obtained by differentiation of the dependence, shown in Fig. 2, with respect to parameter h_x :

$$k = -\frac{\partial F_x}{\partial h_x}.$$

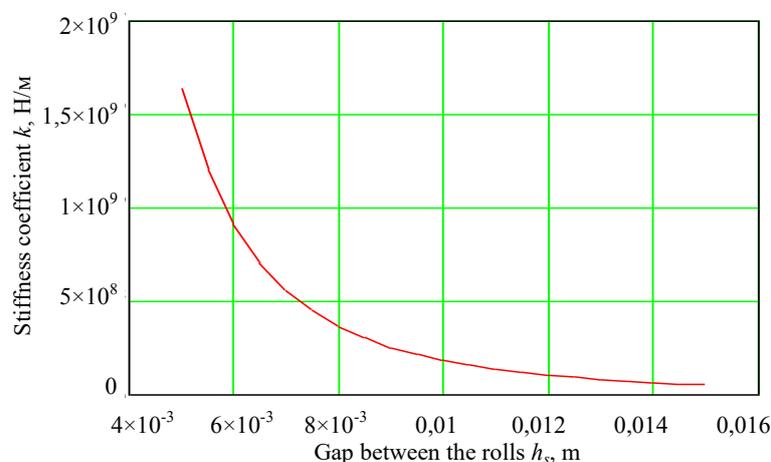


Fig. 4. Dependence of the stiffness coefficient of the material being compacted on the gap between the rolls at the feed pressure $p_0 = 106$ Pa

Figure 4 shows graph of the stiffness coefficient of the material being compacted depending on the gap between the rolls.

Substitution of the expression (8) into the eq. (1) leads to obtaining the small oscillations' equation of a spring-loaded roll $m\ddot{x} = F_{x0} - kx - cx$, the known solution of which [13] enables to estimate the frequencies of small natural oscillations corresponding to specific gap between the rolls using the formula

$$\omega = \sqrt{\frac{c+k}{m}}.$$

Thus, the developed approach to the calculation of oscillations of the spring-loaded roll in the roll compactor enables to take into account the peculiarities of deformation of the powder being compacted during its interaction with the rolls. In addition, the considered approach allows estimating the frequencies and oscillation amplitudes and setting the optimum range of spring rate values, at which the occurrence of resonance in the machine is not possible.

Conclusion. Carried out simulation of oscillations of a spring-loaded roll in a roll compactor when interacting the powder being compacted with the rolls. Considering the separation of the feed and compaction areas in the contact area of the roll with the material being compacted, we obtain the dependence of the force acting on the roll on the gap size between the rolls. It is shown that this dependence is non-linear, and it can be described with a sufficiently high accuracy degree by an exponential function with a negative exponent in the working range. The given numerical solution of the equation of free nonlinear oscillations of the spring-loaded roll has shown that considering the deformation of the material being compacted leads to a reduction of the natural frequency of the system by 20–25 % compared to the case, where the pressure force of the powder on the roll is assumed to be independent of the gap size. The nonlinearity of the dependence of the pressure force on the gap also leads to an increase by 10 % in the calculated values of the maximum displacements. The developed approach to the calculation of oscillations of the spring-loaded roll in the roll compactor enables to take into account the peculiarities of deformation of the powder being compacted during its interaction with the rolls. In addition, it allows estimating the frequencies and oscillation amplitudes and setting the optimum range of spring rate values, at which the occurrence of resonance in the machine is not possible.

References

1. Pugach S. A. Management improvement of granulation process in potassium chloride production. *Novyi universitet. Seriya: tekhnicheskie nauki* [New University. Series: technical sciences] 2011, no. 1, pp. 34–40 (in Russian).
2. Kozicki C., Carlson C. Pelletization vs. Compaction Granulation. *Feeco International*, 2015. Available at: <http://feeco.com/pelletization-vs-compaction/> (accessed 12 April 2021).
3. *Compaction with Roller Presses*. – Hattingen: Maschinenfabrik Köppern, 2017. Available at: https://www.koeppern-international.com/fileadmin/user_upload/downloads/Compaction/Brochure_Compaction.pdf (accessed 18 May 2021).
4. Klassen, P. V., Grishaev I. G. *Basic processes of mineral fertilizer technology*. Moscow, 1990. 303 p. (in Russian).
5. Generalov M. B., Klassen P. V., Stepanova A. R., Shomin I. P. *Calculation of equipment for mineral fertilizer granulation*. Moscow, 1984. 191 p. (in Russian).
6. Pechkovskii V. V., Dzyuba E. D., Kosoi G. M., Makhlyankin I. B., Pinaev G. F., Teterevkov A. I. *Potash fertilizer technology*. Minsk, 1978. 264 p. (in Russian).
7. Cunningham J. C., Winstead D., Zavaliangos A. Understanding variation in roller compaction through finite element-based process modeling. *Computers and Chemical Engineering*, 2010, vol. 34, no. 7, pp. 1058–1071. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2010.04.008>
8. Muliadi A. R., Litster J. D., Wassgren C. R. Modeling the powder roll compaction process: Comparison of 2-D finite element method and the rolling theory for granular solids (Johanson's model). *Powder Technology*, 2012, vol. 221, pp. 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.001>
9. Clarke J., Gamble J. F., Jones J. W., Tobyn M., Dawson N., Davies C., Ingram A., Greenwood R. Determining the Impact of Roller Compaction Processing Conditions on Granule and API Properties. *AAPS PharmSciTech*, 2020, vol. 21, no. 6, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1208/s12249-020-01773-2>
10. Kondratchik N. Yu. Evaluation of the equipment loading for granulated fertilizer pressing. *Sovremennye tekhnologii. Sistemnyi analiz. Modelirovanie = Modern technologies. System analysis. Modeling*, 2017, no. 1(53), pp. 20–25 (in Russian).
11. Kalashnikov D. V. To determine radial oscillation frequency of rolls in the roll crusher. *Dynamics and durability of mechanical systems: interuniversity collection of studies*. Perm, 1985, pp. 108–112 (in Russian).

12. Johanson J. R. A rolling theory for granular solids. *Journal of Applied Mechanics, Series E*, 1965, vol. 32, no. 4, pp. 842–848. <https://doi.org/10.1115/1.3627325>

13. Aldoshin G. T. *Linear and nonlinear oscillations theory*. Saint Petersburg, 2013. 311 p. (in Russian).

Information about the authors

Chizhik Sergey A. – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor, First Deputy Chairman. Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chizhik_sa@tut.by.

Volchek Olga M. – Senior lecturer. Baranovich State University (21, Voikov Str., 225404, Baranovich, Republic of Belarus). E-mail: leolya07@mail.ru.

Prushak Viktor Y. – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Technical Director. Soligorsk Institute of resource saving problems with Pilot production (69, Kozlov Str., 223710, Soligorsk, Republic of Belarus). E-mail: ipr@sipr.by.

Информация об авторах

Чижик Сергей Антонович – академик, д-р техн. наук, профессор, первый заместитель Председателя. Президиум Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chizhik_sa@tut.by.

Волчек Ольга Михайловна – старший преподаватель. Барановичский государственный университет (ул. Войкова, 21, 225404, Барановичи, Республика Беларусь). E-mail: leolya07@mail.ru.

Прушак Виктор Яковлевич – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, технический директор. Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством (ул. Козлова, 69, 223710, Солигорск, Республика Беларусь). E-mail: ipr@sipr.by.

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

УДК 66.071.6.081.6
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-749-754>

Поступило в редакцию 20.09.2021
Received 20.09.2021

О. Л. Войтик, К. И. Делендик, Н. В. Коляго

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

ПРОЦЕССЫ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ В ДИФфуЗИОННОМ МОДУЛЕ НА ОСНОВЕ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком О. Г. Пенязьковым)

Аннотация. Синтезированы и исследованы мембраны из анодного оксида алюминия с упорядоченной микроструктурой. Установлено, что преобладающим механизмом проникновения газа через полученные мембраны является кнудсеновская диффузия. Разработанная технология позволила получать пористые мембраны с заданными структурными характеристиками для разделения газовых смесей. Разработаны конструкции диффузионного элемента и газоразделительного модуля на основе мембран из анодного оксида алюминия и изучены особенности массопереноса при различных режимах эксплуатации. Мембранный модуль без рециркуляции позволил сконцентрировать тяжелый компонент из модельной гелий-метановой смеси (99 % / 1 %) до 18 %, а мембранный модуль с рециркуляцией – легкий компонент из модельной гелий-метановой смеси (1 % / 99 %) до 40 %.

Ключевые слова: диффузионный элемент, мембранный модуль, пористая мембрана из анодного оксида алюминия, кнудсеновская диффузия

Для цитирования. Войтик, О. Л. Процессы газоразделения в диффузионном модуле на основе мембранных элементов из анодного оксида алюминия / О. Л. Войтик, К. И. Делендик, Н. В. Коляго // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 749–754. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-749-754>

Olga L. Voitik, Kirill I. Delendik, Natalia V. Kolyago

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

GAS SEPARATION PROCESSES IN A DIFFUSION MODULE BASED ON ANODIC ALUMINUM OXIDE MEMBRANE ELEMENTS

(Communicated by Academician Oleg G. Penyazkov)

Abstract. Anodic alumina membranes with an ordered microstructure have been synthesized and investigated. It was found that Knudsen diffusion is the predominant mechanism for gas penetration through the obtained membranes. The technology made it possible to obtain porous membranes with specified structural characteristics for the separation of gas mixtures. Designs of a diffusion element and a gas separation module based on membranes made of anodic aluminum oxide have been developed, and the features of mass transfer under various operating conditions have been studied. The membrane module without recirculation made it possible to concentrate the heavy component from the model helium-methane mixture (99 % / 1 %) up to 18 %. The membrane module with recirculation made it possible to concentrate a light component from a model helium-methane mixture (1 % / 99 %) up to 40 %.

Keywords: diffusion element, membrane module, porous anodic alumina membrane, Knudsen diffusion

For citation. Voitik O. L., Delendik K. I., Kolyago N. V. Gas separation processes in a diffusion module based on anodic aluminum oxide membrane elements. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 749–754 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-749-754>

Введение. Во многих странах мира ведется интенсивная разработка безопасных, малозатратных процессов разделения газовых смесей. Экологическая чистота процесса, надежность эксплуатации, компактность, быстрый выход на режим, взрыво- и пожаробезопасность, гибкость характеристик и плавность регулировки режимов, автономность работы обуславливают перспективность применения мембранного метода газоразделения [1–3].

Использование пористых мембран для разделения газовых смесей уже сегодня заняло прочное место в арсенале промышленных процессов. Многолетний опыт эксплуатации таких диффузионных мембран выявил их определенные недостатки, в частности: высокая себестоимость изготовления; разброс воспроизводимости параметров вследствие неупорядоченности пористой структуры; невысокие производительность и селективность.

Поэтому важной задачей становится разработка материалов, обладающих необходимыми свойствами (высокой газопроницаемостью, низкой извилистостью пор и возможностью варьировать толщину и пористость мембраны) и лишенных вышеуказанных недостатков для применения их в качестве мембран. Одним из оптимальных вариантов искомого материала может служить анодный оксид алюминия (АОА), обладающий упорядоченной пористой структурой. Такие свойства АОА, как упорядоченная пористая структура, высокая химическая стойкость и широкий диапазон рабочих температур, позволяют говорить о перспективности его использования в качестве как собственно пористых мембран, так и носителей селективных мембран.

Таким образом, цель настоящей работы – разработка диффузионных систем для разделения и концентрирования газовых смесей с использованием мембран нового поколения на основе анодного оксида алюминия.

Получение мембран из АОА. В качестве исходного материала для синтеза мембран использовалась фольга алюминия марки А99 (>99,99 %); наличие примесей в алюминии является причиной образования дефектов в микроструктуре растущей оксидной пленки. Подготовка поверхности металла к анодированию заключалась в химическом обезжиривании, а также химическом и электрохимическом полировании для фольг, имеющих низкий класс чистоты поверхности. Параметры процесса анодирования: потенциостатический режим, напряжение 40 В, температура 10 °С. Электролитом служил 3 %-ный раствор щавелевой кислоты.

АОА представляет собой регулярное гексагональное построение одинаковых ячеек, которые параллельны друг другу и нормальны к поверхности алюминиевой основы (рис. 1, а). Каждая индивидуальная ячейка имеет осевую пору, закрытую со стороны алюминиевой основы тонким барьерным слоем оксида. Путем варьирования состава электролита и условий анодирования управляли диаметрами поры и ячейки. Диаметр ячеек в основном определялся напряжением. Нормированный по напряжению диаметр ячейки находился в диапазоне 2,5–3,0 нм на вольт напряжения анодирования для различных электролитов. Диаметр поры зависел от природы электролита, его температуры и концентрации.

Для получения сквозной пористости разработан метод удаления барьерного слоя¹, причем структура и физико-химические свойства АОА после проведения этого процесса не претерпевают абсолютно никаких изменений.

АОА является высокотехнологичным материалом, позволяющим получать мембраны любых форм посредством применения таких методов обработки, как фотолитография, локальное электрохимическое окисление, прецизионное травление. При необходимости мембрана может оснащаться различными конструкционными элементами: крепежными обечайками, усилительными балками и пр., данные элементы выполняются непосредственно на мембране в процессе ее изготовления.

По сравнению с традиционными, разработанные мембраны (рис. 1, а) обладают рядом перспективных преимуществ: использование стандартных технологических методов и оборудования микроэлектроники позволило существенно снизить материалоемкость, трудоемкость производства и, соответственно, себестоимость конечного изделия; формирование пористых структур групповыми методами, применяемыми в технологии микроэлектроники, значительно повысило выход годных и воспроизводимость параметров диффузионных мембран; возможность создавать диффузионные мембраны малых толщин (~100 мкм) с упорядоченной пористостью с плотностью упаковки пор до 10^{12} – 10^{14} см⁻² позволила добиться высокой производительности системы.

Плотность потока газа через мембрану J описывается соотношением [1]

$$J = V / Ft = \Delta p / \delta, \quad (1)$$

где V – объем газа, прошедшего через мембрану, м³; F – площадь мембраны, м²; t – время, за которое проходит через мембрану объем газа V , с; Δ – коэффициент проницаемости, м³·м/(м²·с·Па); Δp – перепад давлений через мембрану, Па; δ – эффективная толщина мембраны, м.

¹ Способ получения анодного оксида алюминия со сквозной пористостью: пат. 9186 Респ. Беларусь: МПК C25D 11/04, C25D 11/02, C25D 11/24 / О. Л. Войтик, К. И. Делендик, И. Л. Григоришин; заявитель Государственное научное учреждение «Институт электроники НАН Беларуси». – № а 20050165; заявл. 21.02.2005; дата публ.: 30.04.2007.

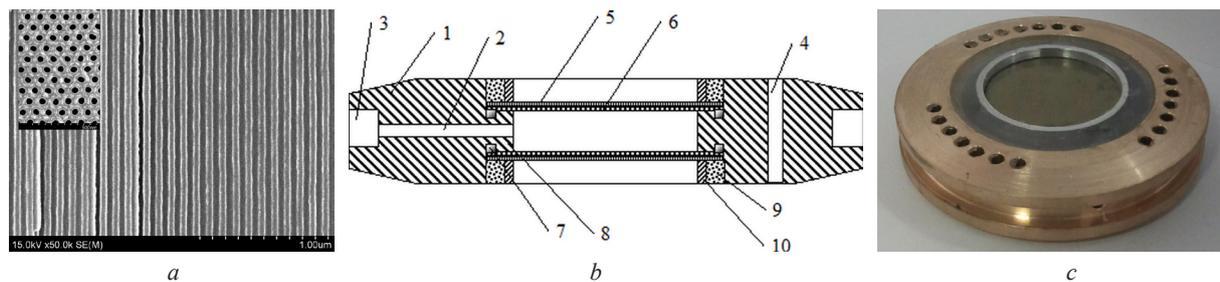


Рис. 1. Микрофотографии поверхности и скола мембраны из анодного алюминия (а), схема (б) и фотография (с) мембранного элемента: 1 – корпус, 2 – входной канал, 3 – кольцевая канавка, 4 – сквозные отверстия для потока газа, 5 – мембрана из АОА, 6 – поддерживающая сетка, 7 – ферула, 8 – кольцевой выступ, 9 – силиконовый герметик, 10 – прижимное кольцо

Fig. 1. Microphotography of the surface and cleavage of an anodic aluminum membrane (a), scheme (b) and photograph (c) of the membrane element: 1 – housing, 2 – inlet channel, 3 – annular groove, 4 – holes for gas flow, 5 – membrane, 6 – supporting mesh, 7 – ferrule, 8 – annular protrusion, 9 – silicone sealant, 10 – pressure ring

Увеличение толщины мембраны приводит к уменьшению величины потока и, тем самым, к повышению затрат на единицу продукции. Поэтому при изготовлении мембран особое внимание уделено получению их меньшей толщины при соблюдении требований к их механической прочности и удобству в обращении.

Исследование характеристик мембраны из АОА. Структура мембраны определяет ее транспортные и разделительные характеристики. Визуализация микроструктуры поверхности и объема мембран проводилась на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1, а). В мембранах имеются поры различных размеров, которые можно характеризовать функцией распределения. Распределение пор по размерам использовано для определения таких структурных характеристик, как абсолютный (максимальный) d_{abs} , средний d_s , номинальный d_{nom} размеры пор. Распределение пор по размерам симметрично, что подтверждается равенством математического ожидания, медианы, моды и абсциссы центра симметрии, которые соответствуют среднему диаметру пор d_s , при этом все нечетные центральные моменты также равны. Пористость определялась как отношение площади всех пор (поры предполагались открытыми) на выбранном участке изображений к площади этого участка. Извилистость равна единице.

Селективность α представляет собой отношение коэффициентов проницаемости по легкой l и тяжелой j компонентам:

$$\alpha = \Lambda_l / \Lambda_j.$$

Коэффициент проницаемости является интегральной кинетической характеристикой процесса массопереноса. Транспорт газа через пористую мембрану осуществляется одновременно несколькими механизмами переноса в зависимости от ее структуры, свойств вещества и термодинамических параметров процесса: диффузионный транспорт через плотный слой, кнудсеновский поток в узких порах, пуазейлевский поток в широких порах, поверхностная диффузия по стенкам пор. В сравнительно крупных порах преобладает пуазейлевский поток: все компоненты смеси переносятся через мембрану с одинаковой скоростью. Пуазейлевский поток, увеличивая проницаемость, не способствует процессу разделения, снижая селективность α . Разделение происходит только за счет кнудсеновской диффузии. Размеры пор d , в которых находится газ, ограничивают длину свободного пробега λ . При свободномолекулярном (кнудсеновском) течении число Кнудсена $Kn = \lambda / d > 1$. Молекулы газа, проникающие через мембрану, проходят через пору со своей собственной молекулярной скоростью. Селективность является функцией только молекулярных масс газа и не зависит от свойств мембраны, давления и температуры:

$$\alpha = \sqrt{M_j / M_l}. \tag{2}$$

С повышением температуры смеси селективность мембран приближается к идеальной (кнудсеновской) селективности, поскольку увеличивается длина свободного пробега и устанавливает-

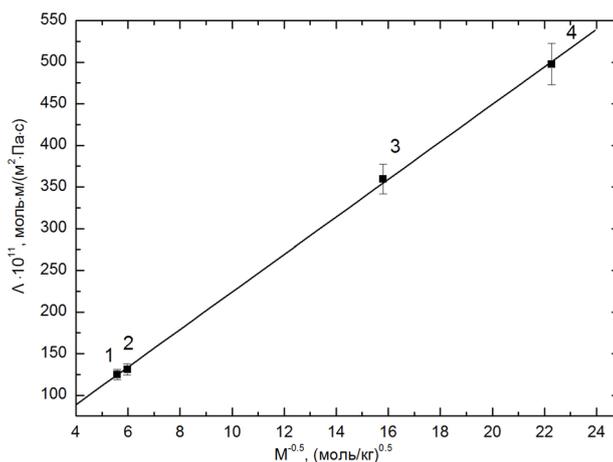


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости газа через мембрану из АОА от молекулярной массы диффундирующего газа: 1 – O₂, 2 – N₂, 3 – He, 4 – H₂

Fig. 2. Dependence of the coefficient of gas permeability through the AOA membrane on the molecular weight of the diffusing gas: 1 – O₂, 2 – N₂, 3 – He, 4 – H₂

ся свободномолекулярное течение. При повышенных температурах поверхностный поток уменьшается, что благоприятно сказывается на процессе разделения. При этом производительность уменьшается ($J \sim T^{-0.5}$). Учитывая то, что использование теплообменников усложняет и удорожает мембранную установку, процесс разделения целесообразно проводить при температуре окружающей среды (20–25 °С), используя мембраны с размерами пор, в которых реализуется кнудсеновское течение.

С увеличением перепада рабочего давления через мембрану возрастает движущая сила процесса и увеличивается производительность мембран. Но при этом селективность мембраны падает, так как не реализуется свободномолекулярное течение. Рекомендуемый перепад давления при проведении процесса составляет порядка 0,1–1,5 атм.

Исследование газопроницаемости мембран из АОА осуществлялось с использованием различных индивидуальных газов (He, H₂, O₂, N₂) при комнатной температуре на специально изготовленной установке. В основе методики эксперимента по определению коэффициентов проницаемости газов через мембрану адсорбционный режим интегрального варианта метода газопроницаемости. По данным эксперимента строились кинетические кривые проницаемости $V(t)$, относящиеся к типу прорыва, определялся тангенс угла наклона линейного участка кривой $V(t)$. Коэффициент проницаемости Λ определялся из соотношения (1) с помощью регрессии по методу наименьших квадратов (рис. 2).

Показано, что поток через мембрану обратно пропорционален корню из молекулярной массы диффундирующего газа, что является подтверждением того, что основным механизмом проникновения газа через мембрану из АОА является кнудсеновская диффузия. Проницаемость разработанной мембраны отличается высокими значениями (так, для кислорода при температуре 25 °С $\Lambda_{O_2} = 6,75$ л·м/(м²·атм·ч)¹, а разработанной мембраны – $\Lambda_{O_2} = 10,2$ л·м/(м²·атм·ч)). Для исследуемой мембраны (рис. 1) комплекс величин для нахождения коэффициентов проницаемости индивидуальных газов $\Lambda(M \cdot T)^{0.5} = 3,83 \cdot 10^{-9}$ (моль·кг·К)^{1/2}/(м·с·Па). Полученные значения для селективности совпадают с расчетными значениями по (2).

Процессы массопереноса в газоразделительном элементе и мембранном модуле. Базовой единицей диффузионной системы служит диффузионный элемент (рис. 1, b, c), состоящий из двух пористых мембран, соединенных через газовый коллектор, выполняющий, кроме своей основной функции, роль несущей конструкции, обеспечивающей механическую прочность. Каждая

¹ Проточный модуль для мембранного катализа и газоразделения и способ его изготовления: пат. 2455054 РФ: МПК В01D 69/02, В82В 3/00 / Д. И. Петухов, А. А. Елисеев, К. С. Напольский, Ю. П. Ямпольский; заявитель ИНХС РАН. – № а 20050165; заявл. 23.10.2009; дата публ.: 10.07.2012.

мембрана снабжена двумя компенсирующими сетчатыми держателями с обеих сторон для предотвращения разрушения мембран в случае скачка давления.

Массообмен в напорном и дренажном каналах мембранного элемента определяется конвекцией и диффузией. Расчет газовых потоков в этих каналах представляет собой более сложную модель, учитывающую влияние продольного и поперечного перемешивания [2; 3]. При небольших значениях коэффициента деления потока θ и невысоких значениях селективности α реализуется режим идеального перемешивания. При больших потоках исходной смеси и значениях коэффициента деления потока – режим идеального вытеснения.

Разработан мембранный модуль (рис. 3), состоящий из 20 одинарных мембранных диффузионных элементов (рис. 1, с), в которых имеется лишь одна точка компримирования. Газ, прошедший через мембрану i -го элемента, является исходной смесью для элемента $i + 1$ с тем же давлением. Давление в мембранных элементах постепенно понижается, а концентрация легкопроницающего компонента – повышается. Каждый диффузионный элемент снабжен ресивером для

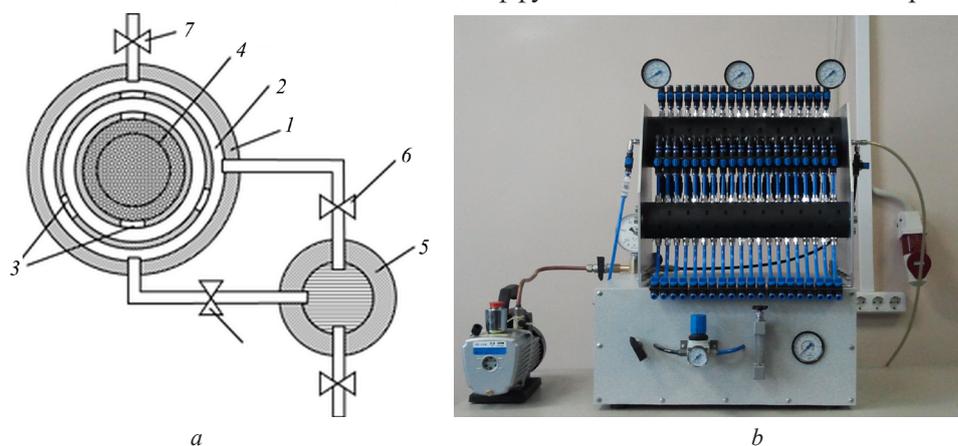


Рис. 3. Схема (а) и фотография (b) мембранного модуля: 1 – корпус диффузионного элемента; 2 – радиальные канавки; 3 – внутренние канавки; 4 – диффузионная мембрана на носителе; 5 – накопитель; 6 – кран отсечки накопителя; 7 – кран ввода газовой смеси

Fig. 3. Schema (a) and photo (b) of the membrane module: 1 – diffusion element body; 2 – radial channels; 3 – internal channels; 4 – diffusion membrane with holder; 5 – receiver; 6 – valves for receiver cut-off; 7 – valve for diffusion module inlet cut-off

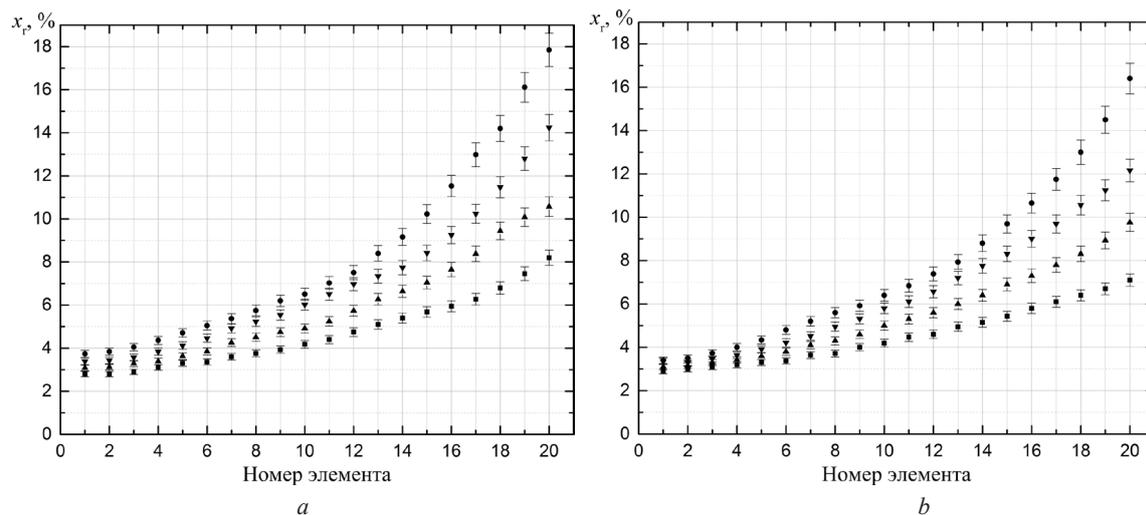


Рис. 4. Концентрация метана на каждой ступени мембранного модуля при давлениях на входе в диффузионный модуль 1,5 атм (а), 1,75 атм (b) для смеси 99 % He–1 % CH₄ с различными объемами пермеата: ■ – 10 л, ▲ – 20 л, ▼ – 30 л, ● – 40 л

Fig. 4. Concentration of methane at each stage of the membrane module at pressures at the inlet to the diffusion module 1.5 atm (a), 1.75 atm (b) for initial mixture 99 % He–1 % CH₄ with different volumes of permeate: ■ – 10 l, ▲ – 20 l, ▼ – 30 l, ● – 40 l

концентрирования тяжелого компонента газовой смеси. Обогащенный ретентат собирается в приемнике. Результаты экспериментов (рис. 4) показывают перспективность использования мембранного разделения для концентрирования тяжелой компоненты.

Высокий уровень модульности диффузионной системы значительно повышает ее ремонтно-пригодность и живучесть в случае возникновения аварийной ситуации. Данный модуль может быть преобразован в модуль с рециркуляцией. Но в схемах с рециркуляцией капитальные затраты существенно увеличиваются [4]. Это связано с их значительной материалоемкостью, сложностью оборудования, наличием большого количества контрольно-измерительных и регулирующих приборов и компрессоров. Так, в предварительной смете расходов на оборудование мембранной установки, затраты на компрессоры в 7 раз превышают стоимость мембранных модулей. При разделении исходной смеси 1 % He–99 % CH₄ содержание гелия в смеси на выходе из модуля с рециркуляцией увеличилось до 39,7 %, для смеси 0,5 % He–99,5 % CH₄ – до 29,9 %. Данные результаты показывают целесообразность использования мембранной технологии для извлечения гелия из природного газа (например, на богатых Чаяндинском и Ковыктинском месторождении, где концентрация гелия доходит до 1 % при средних по отрасли 0,15 %), к тому же гелий является ценным продуктом и относится к невозобновляемым сырьевым источникам.

Заключение. Получены мембраны анодного оксида алюминия с высокоупорядоченной микроструктурой. Исследованы структурные, транспортные и разделительные характеристики полученных мембран. Установлено, что основным механизмом проникновения газа через мембраны является кнудсеновская диффузия. Разработанная технология позволила получать пористые мембраны с заданными структурными характеристиками для разделения газовых смесей. Разработан диффузионный элемент и мембранный модуль на основе мембран из АОА. Мембранный модуль без рециркуляции позволил сконцентрировать тяжелый компонент из модельной гелий-метановой смеси (99 % / 1 %) до 18 %. Мембранный модуль с рециркуляцией позволил сконцентрировать легкий компонент из модельной гелий-метановой смеси (1 % / 99 %) до 40 %.

Список использованных источников

1. Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications* / R. W. Baker – England, 2012. – 590 p. <https://doi.org/10.1002/9781118359686>
2. Дытнерский, Ю. И. Мембранное разделение газов / Ю. И. Дытнерский, В. П. Брыков, Г. Г. Каграманов. – М., 1991. – 344 с.
3. Байков, В. И. Мембранное селективное разделение бинарных газовых смесей / В. И. Байков, Н. В. Примак // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80, № 2. – С. 161–165.
4. Глубокая очистка газов от труднопроникающих примесей в однокомпрессорных многоступенчатых мембранных аппаратах / В. М. Воротынцев [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2009. – Т. 43, № 4. – С. 425–428.

References

1. Baker R. W. *Membrane Technology and Applications*. England, 2012. 590 p. <https://doi.org/10.1002/9781118359686>
2. Dytneriskij Y. I., Brykov V. P., Kagramanov G. G. *Membrane separation of gases*. Moscow, 1991. 344 p. (in Russian).
3. Baikov V. I., Primak N. V. Membrane selective separation of binary gas mixtures. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2007, vol. 80, no. 2, pp. 382–387. <https://doi.org/10.1007/s10891-007-0050-8>
4. Vorotyntsev V. M., Drozdov P. N., Vorotyntsev I. V., Tsygorov D. E. Gases high purification from unready permeating impurities in one-compressor multistage membrane apparatuses. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2009, vol. 43, no. 4, pp. 404–407. <https://doi.org/10.1134/s0040579509040083>

Информация об авторах

Войтик Ольга Леонидовна – ст. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: voitik@itmo.by.

Делендик Кирилл Иванович – ст. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kdelendik@yahoo.com.

Коляго Наталья Владимировна – вед. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kolyago@hmti.ac.by.

Information about the authors

Voitik Olga L. – Senior researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: voitik@itmo.by.

Delendik Kirill I. – Senior researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kdelendik@yahoo.com.

Kolyago Natalia V. – Leading researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolyago@hmti.ac.by.

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

УДК 532.516, 532.135
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-755-763>

Поступило в редакцию 22.11.2021
Received 22.11.2021

В. И. Байков, А. А. Ковалевская, А. Д. Чорный

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

УВЛЕЧЕНИЕ НЕНЬЮТОНОВСКОЙ ЖИДКОСТИ НАКЛОННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ПРИ ПРИСТЕННОМ ЭФФЕКТЕ СКОЛЬЖЕНИЯ

(Представлено академиком О. Г. Пенязковым)

Аннотация. Проведен теоретический анализ увлечения неньютоновской жидкости движущейся наклонной поверхностью при пристенном эффекте скольжения. Приведена общая постановка задачи для неньютоновской жидкости. Решение этой задачи позволяет определить основные физические принципы и механизмы процесса во всем диапазоне скоростей извлечения, реализуемом на практике. Рассмотрен случай увлечения вязкопластической жидкости, обладающей конечным пределом текучести.

Ключевые слова: скорость извлечения, толщина пленки жидкости, статический и динамический мениск, пристенный эффект скольжения

Для цитирования. Байков, В. И. Увлечение неньютоновской жидкости наклонной поверхностью при пристенном эффекте скольжения / В. И. Байков, А. А. Ковалевская, А. Д. Чорный // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 755–763. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-755-763>

Valentin I. Baikov, Anastasiya A. Kovalevskaya, Andrei D. Chorny

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

WITHDRAWING A NON-NEWTONIAN FLUID BY A MOVING INCLINED PLATE WITH ACCOUNT FOR THE NEAR-WALL SLIP EFFECT

(Communicated by Academician Oleg G. Penyazkov)

Abstract. A fluid withdrawn by a moving inclined surface with account for the near-wall slip effect is analyzed theoretically. A non-Newtonian fluid task is stated in general form. The solving of this task enables revealing the basic physical principles and mechanisms of the process over the entire withdrawal velocity range realized in practice. The case of withdrawing a finite yield stress viscoplastic fluid is considered.

Keywords: withdrawal velocity, fluid film width, static and dynamic menisci, wall slip effect

For citation. Baikov V. I., Kovalevskaya A. A., Chorny A. D. Withdrawing a non-Newtonian fluid by a moving inclined plate with account for the near-wall split effect. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 755–763 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-755-763>

Опыты по гравитационному стеканию пленок неньютоновских жидкостей (растворов полимеров и дисперсных систем) [1–7] показали, что имеет место пристенный эффект скольжения. В непосредственной близости к стенке движущаяся неньютоновская среда расслаивается, образуя весьма тонкий пристенный слой с пониженной концентрацией полимера или дисперсной фазы по сравнению с объемной. По этому тонкому слою вся остальная масса жидкости скользит как по смазке. В процессе увлечения жидкости пленка уносится движущейся поверхностью и одновременно стекает по ней под действием силы тяжести. Поэтому естественно предположить наличие пристенного эффекта при увлечении реологически сложных сред. В [8] дано решение задачи увлечения неньютоновской жидкости плоской наклонной поверхностью. В настоящей работе приведено решение задачи увлечения реологически сложной жидкости с учетом пристенного эффекта скольжения.

Пусть плоская поверхность извлекается под некоторым углом β к поверхности жидкости, изначально покоящейся в открытой ванне (рисунок). Толщина слоя, уносимая плоской поверх-

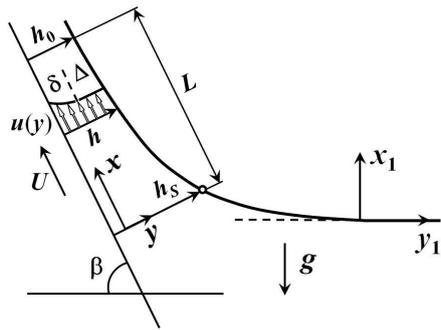


Схема увлечения жидкости наклонной поверхностью

Sketch of a fluid captured by a moving inclined plate

ностью, уменьшается с удалением от горизонтальной поверхности жидкости, стремясь к постоянной величине h_0 . Из-за действия силы тяжести извлекаемая поверхность захватывает с собой лишь часть приводимой ею в движение жидкости. Поэтому на свободной поверхности жидкости существует линия застоя h_s (перпендикулярная плоскости чертежа), где скорость движения равна нулю. В результате скорость свободной поверхности пленки жидкости, уносимой плоской поверхностью, возрастает от нуля на линии застоя до максимальной величины в области постоянной толщины пленки h_0 . Линия застоя отделяет пристеночную зону уносимой жидкости от зоны жидкости, остающейся в ванне. Запишем для каждой из этих зон уравнения для формы свободной поверхности жидкости, а затем сошьем полученные для них решения, что позволит найти толщину h_0 извлеченной пленки жидкости.

Примем линию застоя за начало отсчета и направим ось x вдоль плоской поверхности в направлении ее движения, а ось y – перпендикулярно поверхности. Над линией застоя толщина пленки h определяется соотношением сил внутреннего трения, поверхностного натяжения, гравитации и инерции. Эта зона называется зоной динамического мениска движущейся жидкости. Запишем для нее уравнения неразрывности и движения

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (1)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -g \sin \beta + \frac{1}{\rho} \left(-\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} \right), \quad (2)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -g \cos \beta + \frac{1}{\rho} \left(-\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} \right). \quad (3)$$

Они должны быть дополнены краевыми условиями. Полагаем, что плоская поверхность непроницаема для жидкости

$$v = 0 \text{ при } y = 0. \quad (4)$$

Между поверхностью твердого тела и движущейся по ней жидкости всегда существуют весьма большие силы молекулярного сцепления, так что непосредственно прилегающей к твердой поверхности полностью задерживается, как бы прилипая к стенке. Пристенный эффект у растворов полимеров и дисперсных систем не связан со скольжением жидкости относительно твердой стенки, узкой пристенной области жидкости, обогащенной растворителем или дисперсной фазой. Если пренебречь толщиной пристенного слоя жидкости, величина которого незначительна по сравнению с толщиной пленки, то течение в пристенном слое можно не рассматривать и сносить значение скорости жидкости и напряжения сдвига на внешней границе пристенного слоя на стенку. В соответствие со сказанным на твердой стенке имеем

$$u = U - u_c, \quad \tau_{xy} = \tau_w \text{ при } y = 0.$$

Полагаем, что u_c – скорость эффективного скольжения неньютоновской жидкости – однозначно определяется локальным напряжением сдвига τ_w на стенке

$$u_c = \chi \tau_w, \quad (5)$$

где χ – коэффициент скольжения – зависит от вида полимера или дисперсной среды и их концентрации.

На свободной поверхности пленки, уравнение которой записывается в виде $y = h(x)$, должны выполняться условия двух типов – кинематические и динамические. Так как в каждый момент времени через свободную поверхность пленки отсутствует поток жидкости, то кинематическим условием является

$$v = u \frac{\partial h}{\partial x} = 0 \text{ при } y = h. \quad (6)$$

Динамические условия в общем виде выражают равенство нормальных и касательных напряжений, действующих со стороны жидкости и окружающего газа и имеют вид

$$P - P_0 = -\sigma \frac{d^2 h}{dx^2} \left[1 + \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right]^{-3/2} + \left[\tau_{xx} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 + \tau_{yy} - 2\tau_{xy} \frac{dh}{dx} \right] \left[1 + \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right]^{-1} \text{ при } y = h; \quad (7)$$

$$\tau_{xy} \left[1 - \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right] = (\tau_{xx} - \tau_{yy}) \frac{dh}{dx} \text{ при } y = h. \quad (8)$$

Из динамических условий (7), (8) следует, что при $y = h$

$$P - P_0 = -\sigma \frac{d^2 h}{dx^2} \left[1 + \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right]^{-3/2} + \left[\tau_{yy} - \tau_{xy} \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right]^{-1} \quad (9)$$

или

$$P - P_0 = -\sigma \frac{d^2 h}{dx^2} \left[1 + \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right]^{-3/2} + \tau_{yy} - \tau_{xy} \frac{dh}{dx}. \quad (10)$$

При интегрировании уравнения (2) от 0 до h и уравнения (3) от y до h с учетом условий (6), (8), (10) и уравнения неразрывности (1) можно получить

$$\begin{aligned} \sigma h \frac{d}{dx} \left\{ \frac{d^2 h}{dx^2} \left[1 + \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 \right]^{-3/2} \right\} - \rho g \sin \beta - \rho g \cos \beta h \frac{dh}{dx} - \tau_{xy}(x, 0) - \\ - \frac{d}{dx} \int_0^h \left\{ \rho [u^2(x, y) - v^2(x, y)] + \tau_{yy}(x, y) - \tau_{xx}(x, y) \right\} dy + \\ + \frac{d^2}{dx^2} \int_0^h \left\{ \int_y^h [\tau_{xy}(x, \eta) - \rho u(x, \eta)v(x, \eta)] d\eta \right\} dy = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнения (8), (9), (11) для тонкой пленки допускают существенное упрощение. Поскольку толщина пленки мала, все производные поперек пленки велики по сравнению с производными вдоль пленки ($\partial / \partial y \gg \partial / \partial x$). Обозначим через h_0 характерный поперечный размер, а через L – характерный продольный размер. Тогда для тонкослойных течений $\varepsilon = h_0 / L \ll 1$. Введем безразмерные переменные и параметры

$$\bar{x} = \frac{\varepsilon x}{h_0}, \quad \bar{y} = \frac{y}{h_0}, \quad \bar{h} = \frac{h}{h_0}, \quad \bar{u} = \frac{u}{U}, \quad \bar{v} = \frac{v}{\varepsilon U}, \quad \bar{\tau}_{ik} = \frac{\tau_{ik} h_0}{\mu_c U}, \quad \bar{P} = \frac{P}{\rho U^2}, \quad (12)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho U h_0}{\mu_c} = \frac{T(\gamma \text{Ca})^{3/2}}{(\sin \beta)^{1/2}}, \quad \text{Ca} = \frac{\mu_c U}{\sigma}, \quad T = h_0 \left(\frac{\rho g \sin \beta}{\mu_c U} \right)^{1/2}, \quad \gamma = \frac{\sigma}{\rho} \left(\frac{\mu_c^4}{\rho^4 g} \right)^{-1/3},$$

где μ_c – характерная вязкость. В результате с точностью до членов порядка ε^2 из уравнений (8), (9), (11) получим

$$\sigma h \frac{d^3 h}{dx^3} - \rho g \sin \beta - \rho g \cos \beta h \frac{dh}{dx} - \tau_{xy}(x, 0) = 0, \quad (13)$$

$$P - P_0 = \sigma \frac{d^2 h}{dx^2} + \tau_{yy}(x, y) \quad \text{при } y = h, \quad (14)$$

$$\tau_{xy} = (\tau_{xx} - \tau_{yy}) \frac{dh}{dx} \quad \text{при } y = h. \quad (15)$$

Дальнейшее упрощение полученных уравнений возможно при задании конкретного реологического уравнения состояния жидкости. Рассмотрим вязкопластическую жидкость, для которой наибольшее распространение получила линейная модель Шведова–Бингама:

$$\tau = \tau_0 \operatorname{sign} \frac{du}{dy} + \mu_p \frac{du}{dy} \quad \text{при } |\tau| > \tau_0, \quad (16)$$

$$\frac{du}{dy} = 0 \quad \text{при } |\tau| \leq \tau_0.$$

Величину τ_0 называют пределом текучести, а коэффициент μ_p – пластической вязкостью. Обобщение реологического уравнения (16) на случай пространственного течения дано в [5]:

$$\tau_{ik} = \left[\frac{\tau_0}{\sqrt{0,5 e_{lm} e_{lm}}} + \mu_p \right] e_{ik} \quad \text{при } |\tau| > \tau_0; \quad e_{ik} = 0 \quad \text{при } |\tau| \leq \tau_0.$$

Здесь $e_{ik} = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)$, $e_{ik} = e_{ki}$.

В двумерном случае получим

$$\tau_{xx} = 2 \left(\frac{\tau_0}{A} + \mu_p \right) \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \tau_{yy} = 2 \left(\frac{\tau_0}{A} + \mu_p \right) \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \tau_{xy} = \left(\frac{\tau_0}{A} + \mu_p \right) \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad (17)$$

$$A = \left[2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \right]^{1/2} = \left[4 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Проведя оценку членов в уравнениях (17) с точностью до членов порядка ε^2 , находим с помощью соотношений (12)

$$A = \frac{U}{h_0} \left| \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \right|, \quad \tau_{xy} = \tau_0 \operatorname{sign} \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} + \mu_p \frac{U}{h_0} \frac{\partial \bar{u}}{\partial y}, \quad \tau_{xx} - \tau_{yy} = 4\varepsilon \left(\frac{\tau_0}{|\partial \bar{u} / \partial y|} + \mu_p \frac{U}{h_0} \right) \frac{\partial \bar{u}}{\partial x}.$$

Тогда для зоны динамического мениска уравнения (13)–(15) с точностью для членов порядка ε^2 примут вид

$$\sigma \frac{d^3 h}{dx^3} - \rho g h \sin \beta - \rho g h \frac{d}{dx} \cos \beta - \left(\tau_0 \operatorname{sign} \frac{\partial u}{\partial y} + \mu_p \frac{\partial u}{\partial y} \right)_{y=0} = 0, \quad (18)$$

$$P - P_0 = -\sigma \frac{d^2 h}{dx^2} - 2 \left(\frac{\tau_0}{|\partial u / \partial y|} + \mu_p \right) \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{при } y = h, \quad (19)$$

$$\tau_0 \operatorname{sign} \frac{\partial u}{\partial y} + \mu_p \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \quad \text{при } y = h.$$

Скорость эффективного скольжения для вязкопластической жидкости Шведова–Бингама, исходя из (5) и (16) определяется соотношениями

$$\begin{aligned} u_c &= \chi(|\tau_w| - \tau_0) \quad \text{при } |\tau_w| - \tau_0 > 0, \\ u_c &= 0 \quad \text{при } |\tau_w| - \tau_0 \leq 0. \end{aligned} \tag{20}$$

Уравнение неразрывности (1) представим в интегральном виде. Для этого проинтегрируем его по y от 0 до h

$$\int_0^h \frac{\partial u}{\partial x} dy + v(x, y) \Big|_0^h = 0.$$

Воспользуемся условием (4) непроницаемости твердой стенки и с помощью правила Лейбница поменяем порядок интегрирования и дифференцирования

$$\frac{d}{dx} \int_0^h u(x, y) dy + u(x, h) + v(x, h) = 0.$$

Учтем кинематическое условие (6) и введем расход жидкости $Q = \int_0^{h(x)} u(x, y) dy$. Тогда получим формулу

$$\frac{dQ(h)}{dx} = 0 \quad \text{или} \quad Q(h) = \text{const},$$

которая означает, что в каждом поперечном сечении увлеченной пленки расход жидкости постоянен.

Найдем распределение скоростей $u(x, y)$ в пленке. Для этого получим решение для участка постоянной толщины $h = h_0 = \text{const}$. Здесь уравнения движения (1) примут вид

$$\frac{d}{dy} \left(\tau_0 \text{sign} \frac{du_0}{dy} + \mu_p \frac{du_0}{dy} \right) - \rho g \sin \beta = 0, \tag{21}$$

$$-\frac{dP}{dy} - \rho g \cos \beta = 0 \tag{22}$$

с граничными условиями

$$u_0 = U - u_{c0} \quad \text{при } y = 0; \quad \tau_0 \text{sign} \frac{du_0}{dy} + \mu_p \frac{du_0}{dy} = 0 \quad \text{при } y = h_0, \tag{23}$$

$$P = P_0 \quad \text{при } y = h_0. \tag{24}$$

Из соотношений (22), (24) находим $P - P_0 = \rho g(h_0 - y) \cos \beta$, а из (21) и второго условия (23) получим

$$\tau_0 \text{sign} \frac{du_0}{dy} + \mu_p \frac{du_0}{dy} = -\rho g(h_0 - y) \sin \beta.$$

Так как при увлечении пленки происходит ее стекание под действием силы тяжести, т. е. $\frac{du_0}{dy} < 0$, то

$$\mu_p \frac{du_0}{dy} = \tau_0 - \rho g(h - y) \sin \beta. \tag{25}$$

Отсюда и из второго условия реологического уравнения состояния (16), имеем при некотором значении $y = \delta$ равенство $0 = \tau_0 - \rho g(h_0 - \delta) \sin \beta$ или $\delta = h_0 - \tau_0 / \rho g \sin \beta$. Это означает, что в области $0 \leq y < \delta$ осуществляется вязкопластическое течение пленки, а в зоне толщиной $\Delta = h_0 - \delta = \tau_0 / \rho g \sin \beta$, где координата y лежит в пределах $\delta \leq y \leq h_0$, происходит квазитвердое движение пленки.

Интегрируя уравнение (25), с учетом первого условия (23), находим распределение скоростей для зоны вязкопластического течения ($0 \leq y < \delta$)

$$u_0(y) = U - u_{c0} + \frac{\tau_0}{\mu_p} y - \frac{\rho g}{\mu_p} h_0^2 \sin \beta \left(\frac{y}{h_0} - \frac{y^2}{2h_0^2} \right). \tag{26}$$

Для скорости квазитвердой зоны Δ при $\delta \leq y \leq h_0$ получим, подставляя в (26) $y = \delta = h_0 - \tau_0 / \rho g \sin \beta$,

$$u_0^0 = U - u_{c0} + \frac{\tau_0 h_0}{\mu_p} - \frac{\rho g}{2\mu_p} h_0^2 \sin \beta - \frac{\tau_0^2}{2\mu_p \rho g \sin \beta},$$

а для расхода жидкости имеем

$$Q = \int_0^{\delta} u_0 dy + \int_{\delta}^h u_0^0 dy = (U - u_{c0})h_0 + \frac{\tau_0 h_0^2}{2\mu_p} - \frac{\rho g h_0^3 \sin \beta}{3\mu_p} - \frac{\tau_0^3}{6\mu_p \rho^2 g^2 \sin^2 \beta}. \quad (27)$$

Исходя из соотношения (26), представим распределение скоростей $u(x, y)$ в зоне вязкопластического течения пленки в виде

$$u(x, y) = U - u_c + \frac{\tau_0}{\mu_p} y - a(x) \left(\frac{y}{h(x)} - \frac{y^2}{2h^2(x)} \right). \quad (28)$$

Из уравнения (28) следует

$$\tau_0 - \mu_p \frac{\partial u}{\partial y} = \mu_p \frac{a(x)}{h(x)} \left(1 - \frac{y}{h(x)} \right). \quad (29)$$

Отсюда и реологического уравнения состояния (16) вытекает, что в области $0 \leq y < \delta$, где δ определится условием

$$\delta(x) = h(x) - \frac{\tau_0 h^2(x)}{\mu_p a(x)}, \quad (30)$$

происходит вязкопластическое течение пленки, а в зоне толщиной

$$\Delta(x) = h(x) - \delta(x) = \frac{\tau_0 h^2(x)}{\mu_p a(x)},$$

где координата y находится в пределах $\delta(x) \leq y \leq h(x)$, происходит квазитвердое движение пленки со скоростью

$$u^0(x) = U - u_c + \frac{\tau_0 h(x)}{\mu_p} - \frac{a(x)}{2} - \frac{\tau_0^2 h^2(x)}{2\mu_p^2 a(x)}. \quad (31)$$

Для расхода жидкости в зоне динамического мениска получим с помощью соотношений (28), (30), (31) уравнение

$$Q = \int_0^{\delta(x)} u(x, y) dy + \int_{\delta(x)}^h u^0(x) dy = (U - u_c)h(x) + \frac{\tau_0 h^2(x)}{2\mu_p} - \frac{a(x)h(x)}{3} - \frac{\tau_0^3 h^4(x)}{6\mu_p^3 a^2(x)}. \quad (32)$$

Здесь Q находится из формулы (27) для участка постоянной толщины пленки h_0 . Уравнение (32) позволяет найти вид функции $a(x)$.

Для зоны динамического мениска исходя из выражений (18), (29) получим для определения толщины пленки $h(x)$ обыкновенное дифференциальное уравнение третьего порядка

$$\sigma \frac{d^3 h}{dx^3} - \rho g \sin \beta - \rho g \frac{dh}{dx} \cos \beta + \mu_p \frac{a(x)}{h^2} = 0. \quad (33)$$

Оно справедливо в пределах изменения толщины пленки от h_0 в зоне постоянной толщины до h_s на линии застоя. Найдем положение линии застоя h_s . По определению на линии застоя скорость поверхности пленки $u^0|_{h_s}$ равна нулю. Тогда из соотношения (31) следует

$$a_s^2 - 2a_s \left(U - u_{cs} + \frac{\tau_0 h_s}{\mu_p} \right) + \frac{\tau_0^2 h_s^2}{\mu_p^2} = 0,$$

отсюда

$$\frac{a_s}{U} = 1 - \frac{u_{cs}}{U} + \frac{\tau_0 h_s}{\mu_p U} - \left(1 - \frac{u_{cs}}{U}\right) \left[1 + \frac{2\tau_0 h_s}{\mu_p U} \left(1 - \frac{u_{cs}}{U}\right)^{-1}\right]^{1/2}. \quad (34)$$

Здесь a_s значение a при $h = h_s$, u_{cs} эффективная скорость скольжения при $h = h_s$. С другой стороны, ввиду постоянства расхода жидкости Q в каждом поперечном сечении пленки, из формулы (32) имеем

$$(U - u_{cs})h_s + \frac{\tau_0 h_s^2}{2\mu_p} - \frac{a_s h_s}{3} - \frac{\tau_0^3 h_s^4}{6\mu_p^3 a_s^2} = Q. \quad (35)$$

Система уравнений (34), (35) позволяет определить на линии застоя величины a_s и h_s . Решение этой системы уравнений относительно h_s дает

$$\frac{h_s}{h_0} = \frac{3Q}{Uh_0 \left(1 - \frac{u_{cs}}{U}\right)} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{Q}{Uh_0 \left(1 - \frac{u_{cs}}{U}\right)^2} \frac{\tau_0 h_0}{\mu_p U}\right]. \quad (36)$$

Определим скорости эффективного скольжения u_s и u_{cs} . Для этого воспользуемся соотношениями (20). Напряжение трения τ_w на стенке получим из формулы (29)

$$\tau_w = \left[\tau_0 - \mu_p \frac{\partial u}{\partial y}\right]_{y=0} = \mu_p \frac{a(x)}{h(x)}.$$

Тогда из соотношений (20) вытекает

$$u_c = \chi(\tau_w - \tau_0) = \chi \frac{\mu_p U}{h_0} \left[\frac{a(x)}{U} \frac{h_0}{h(x)} - \frac{\tau_0 h_0}{\mu_p U}\right]. \quad (37)$$

Отсюда

$$u_{cs} = \chi \frac{\mu_p U}{h_0} \left[\frac{a_s}{U} \frac{h_0}{h_s} - \frac{\tau_0 h_0}{\mu_p U}\right]. \quad (38)$$

Рассмотрим область течения жидкости, находящейся ниже линии застоя и остающейся в ванне. Здесь характерная скорость движения жидкости значительно меньше скорости извлечения пластины U , а характерный масштаб движения жидкости для широкой и глубокой ванны намного больше толщины h_0 увлекаемой пленки жидкости. Поэтому пространственные производные скоростей и напряжений значительно меньше, чем в области динамического мениска, и ими в уравнениях движения (2), (3) можно пренебречь по сравнению с силами тяжести и поверхностного натяжения. Тогда форму поверхности жидкости определяют соотношения

$$\rho g + \frac{\partial P}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial y_1} = 0 \quad (39)$$

с граничным условием

$$P - P_0 = -\sigma \frac{\partial^2 h_1}{\partial x_1^2} \left[1 + \left(\frac{\partial h_1}{\partial x_1}\right)^2\right]^{-3/2} \quad \text{при } y_1 = h_1. \quad (40)$$

Здесь система координат связана с горизонтальной поверхностью жидкости в ванне и ось x_1 отсчитывается от нее вертикально вверх, а ось y_1 – параллельно горизонтальной поверхности жидкости (рисунок). Из равенств (39), (40) получим уравнение

$$\frac{d^2 h_1}{dx_1^2} \left[1 + \left(\frac{dh_1}{dx_1}\right)^2\right]^{-3/2} = \frac{\rho g}{\sigma} x_1 \quad (41)$$

равновесной формы поверхности жидкости в поле силы тяжести. Поэтому зону ниже линии застоя назовем областью статического мениска.

Найдем форму поверхности жидкости в области статического мениска. Однократным интегрированием уравнения (41) и удовлетворением граничного условия $dh/dx_1 \rightarrow -\infty$ при $x_1 = 0$ (поверхность жидкости вдали от пластины горизонтальна), находим

$$\frac{dh_1}{dx_1} \left[1 + \left(\frac{dh_1}{dx_1} \right)^2 \right]^{-1/2} = \frac{\rho g}{\sigma} x_1^2 - 1. \quad (42)$$

Для неподвижной стенки решение дифференциального уравнения (42) следует искать, полагая $h_1 = -b \operatorname{ctg} \beta$ при $x_1 = b$, где b – высота подъема жидкости под действием капиллярной силы. Она в случае полностью смачиваемой жидкостью твердой стенки определяется из требования

$$dh_1/dx_1 = -\operatorname{ctg} \beta \text{ при } x_1 = b \text{ и равна } b = \left(\frac{2\sigma}{\rho g} (1 - \cos \beta) \right)^{1/2}.$$

Интегрирование уравнения (42), с учетом указанных выше условий, позволяет найти формулу поверхности жидкости ниже линии застоя

$$h_1 \left(\frac{\rho g}{\sigma} \right)^{1/2} = \sqrt{2} \left(\sqrt{1 + \cos \beta} - \sqrt{1 - \cos \beta} \operatorname{ctg} \beta \right) - \frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{2} + \sqrt{1 + \cos \beta}}{\sqrt{2} - \sqrt{1 + \cos \beta}} - \sqrt{4 - \rho g x_1^2 / \sigma} + \frac{1}{2} \ln \frac{2 + \sqrt{4 - \rho g x_1^2 / \sigma}}{2 - \sqrt{4 - \rho g x_1^2 / \sigma}}. \quad (43)$$

Для определения толщины h_0 , наносимой пленки жидкости, сравним решение для зоны статического мениска с решением уравнения (33) динамического мениска. Очевидно, что на линии застоя h_s давление в жидкости, определяемое как со стороны динамической, так и статической области, должно быть одним и тем же. Тогда, исходя их условий (19), (40) и, учитывая, что член $2 \left(\frac{\tau_0}{|\partial u / \partial y|} + \mu_p \right) \frac{\partial u}{\partial x}$ в условии (19) следует опустить, поскольку он на линии застоя h_s того же порядка малости, что и члены, отброшенные при выводе уравнений (39), (40), находим условие сращивания для динамической и статической областей $\frac{d^2 h}{dx^2} = \frac{d^2 h_1}{dx_1^2} \left[1 + \left(\frac{dh_1}{dx_1} \right)^2 \right]^{-3/2}$ при $h = h_s$. Это условие на основании уравнения (41) принимает вид

$$\frac{d^2 h}{dx^2} = \frac{\rho g}{\sigma} x_1 \text{ при } h = h_s. \quad (44)$$

Таким образом, для случая увлечения наклонной поверхностью вязкопластической жидкости при пристенном эффекте скольжения, получена замкнутая система уравнений (27), (31), (32), (36)–(38), (43) и (44), которая позволяет найти решение в диапазоне скоростей извлечения, реализуемом на практике.

Список использованных источников

1. Haeri, S. Experimental study of gravity-driven film flow of non-Newtonian fluids / S. Haeri, S. H. Hashemabadi // Chem. Eng. Comm. – 2009. – Vol. 196, N 5. – P. 519–529. <https://doi.org/10.1080/00986440802484481>
2. Withdrawal and drainage of thin film flow on a vertical cylinder / A. M. Siddiqui [et al.] // Scientific Research and Essays. – 2012. – Vol. 7, N 41. – P. 3554–3565. <https://doi.org/10.5897/sre12.233>
3. Obtaining flow curve for viscoplastic fluids through inclined open-channel apparatus / Y. T. São [et al.] // J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng. – 2021. – Vol. 43, N 5. – Art. 278. <https://doi.org/10.1007/s40430-021-02999-2>
4. Astarita, G. Non-newtonian gravity flow along inclined plane surfaces / G. Astarita, G. Marrucci, G. Palumbo // I & EC Fundamentals. – 1964. – Vol. 3, N 4. – P. 333–339. <https://doi.org/10.1021/i160012a010>
5. Carreau, P. J. Wall effects in polymer flow on inclined plane / P. J. Carreau, Q. H. Bui, P. Leroux // Rheology Acta. – 1979. – Vol. 18, N 5. – P. 600–608. <https://doi.org/10.1007/bf01520356>
6. Morrison, S. R. Wall effect in coquette flow of non-newtonian suspensions / S. R. Morrison, J. C. Harper // I & EC Fundamentals. – 1965. – Vol. 4, N 2. – P. 176–181. <https://doi.org/10.1021/i160014a014>
7. Balmforth, N. J. Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics / N. J. Balmforth, I. A. Frigaard, G. Ovarlez // Ann. Rev. Fluid Mech. – 2014. – Vol. 46, N 1. – P. 121–146. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010313-141424>

8. Байков, В. И. Увлечение неньютоновской жидкости движущейся наклонной пластиной / В. И. Байков, А. Д. Чорный // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 6. – С. 761–768. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-6-761-768>

References

1. Haeri S., Hashemabadi S. H. Experimental study of gravity-driven film flow of non-Newtonian fluids. *Chemical Engineering Communications*, 2009, vol. 196, no. 5, pp. 519–529. <https://doi.org/10.1080/00986440802484481>
2. Siddiqui A. M., Akram M., Memon K. N., Islam S., Khalid Khan. Withdrawal and drainage of thin film flow on a vertical cylinder. *Scientific Research and Essays*, 2012, vol. 7, no. 41, pp. 3554–3565. <https://doi.org/10.5897/sre12.233>
3. São Y. T., Pereira J. B., Fiorot G. H., Maciel G. de F. Obtaining flow curve for viscoplastic fluids through inclined open-channel apparatus. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2021, vol. 43, no. 5, art. 278. <https://doi.org/10.1007/s40430-021-02999-2>
4. Astarita G., Marrucci G., Palumbo G. Non-newtonian gravity flow along inclined plane surfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1964, vol. 3, no. 4, pp. 333–339. <https://doi.org/10.1021/i160012a010>
5. Carreau P. J., Bui Q. H., Leroux P. Wall effects in polymer flow on inclined plane. *Rheology Acta*, 1979, vol. 18, no. 5, pp. 600–608. <https://doi.org/10.1007/bf01520356>
6. Morrison S. R., Harper J. C. Wall effect in coquette flow of non-newtonian suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1965, vol. 4, no. 2, pp. 176–181. <https://doi.org/10.1021/i160014a014>
7. Balmforth N. J., Frigaard I. A., Ovarlez G. Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2014, vol. 46, no. 1, pp. 121–146. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010313-141424>
8. Baikov V. I., Chorny A. D. Capturing a non-newtonian fluid by a moving inclined plate. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 6, pp. 761–768 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-6-761-768>

Информация об авторах

Байков Валентин Иванович – д-р техн. наук, гл. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: baikov@hmti.ac.by.

Ковалевская Анастасия Андреевна – аспирант. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nastya_kovalevskaya16@mail.ru.

Чорный Андрей Дмитриевич – канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anchor@hmti.ac.by.

Information about the authors

Baikov Valentin I. – D. Sc. (Engineering), Chief researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: baikov@hmti.ac.by.

Kovalevskaya Anastasiya A. – Postgraduate student. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastya_kovalevskaya16@mail.ru.

Chorny Andrei D. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anchor@hmti.ac.by.

А. А. Фещенко, В. В. Хорошко

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

ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

(Представлено академиком В. А. Лабуновым)

Аннотация. Методом направленной кристаллизации расплава (метод Бриджмена) выращены монокристаллы твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$, проведены исследования элементного состава, кристаллической структуры и удельного сопротивления. На основе выращенных монокристаллов созданы фоточувствительные структуры $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ и определены фотоэлектрические свойства данных структур. Показана возможность использования созданных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей оптического излучения.

Ключевые слова: синтез кристаллов, метод Бриджмена, монокристаллы твердых растворов, кристаллическая решетка, удельное сопротивление, поверхностно-барьерные структуры, фоточувствительность

Для цитирования. Фещенко, А. А. Поверхностно-барьерные структуры на основе твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ / А. А. Фещенко, В. В. Хорошко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 764–768. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-764-768>

Artsiom A. Feshchanka, Vitaly V. Khoroshko

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

SURFACE-BARRIER STRUCTURES BASED ON SOLID SOLUTIONS $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

(Communicated by Academician Vladimir A. Labunov)

Abstract. Single crystals of solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ were grown by the method of directional crystallization of the melt (Bridgman method). Studies of the elemental composition and crystal structure of these single crystals have been carried out. On the basis of solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$, photosensitive structures have been created for the first time and the photoelectric properties of these structures have been determined. The possibility of using the created structures as broadband photoconverters of optical radiation is shown.

Keywords: crystal synthesis, Bridgman method, single crystals of solid solutions, crystal lattice, surface-barrier structures, photosensitivity

For citation. Feshchanka A. A., Khoroshko V. V. Surface-barrier structures based on solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 764–768 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-764-768>

Введение. В настоящее время соединения группы $\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$ широко исследуются на предмет использования их при создании полупроводниковых приборов с новыми функциональными возможностями. Из указанной группы соединений значительный интерес представляют полупроводниковые соединения In_2S_3 и AgIn_5S_8 , которые обладают рядом важных свойств, таких как высокая подвижность носителей заряда, высокие значения коэффициента поглощения и оптимальные для фотопреобразования значения ширины запрещенной зоны (1,8–2,2 эВ), наличие фоточувствительности и малой теплопроводности [1–4].

Соединения In_2S_3 и AgIn_5S_8 образуются на разрезах In-S и $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$, кристаллизуются в кубической структуре шпинели и имеют дефектную структуру с концентрацией вакансий в катионной подрешетке ~33 и 25 % соответственно. Вакансии упорядочено располагаются в узлах кристаллической решетки из расчета четырех электронов на узел [5–10].

Однако несмотря на достаточную изученность указанных соединений, сведения о комплексных исследованиях физико-химических свойств твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ в литературе практически отсутствуют. Исследование фундаментальных характеристик указанных твердых растворов открывает новые возможности увеличения диапазона и точности воспроизведения необходимых значений параметров таких материалов, что имеет большое практическое значение, благодаря возможности использования полученных результатов для создания солнечных элементов, поверхностно-барьерных структур и других устройств на их основе.

Материалы и методы исследования. Монокристаллы твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ выращивались методом Бриджмена (вертикальный вариант) по методике, описанной в [1]. Элементный состав монокристаллов определялся методом микрорентгеноспектрального анализа на установке «Stereoscan-360». В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр «AVALON-8000».

Гомогенность выращенных монокристаллов определялась методом рентгенофазового анализа. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М с графитовым монохроматором в CuK_α -излучении.

Исследование температурных зависимостей удельного сопротивления проводилось четырехзондовым методом на установке HFMS (High Field Measurement System) компании Cryogenic Limited на образцах, вырезанных из монокристаллов в виде прямоугольных параллелепипедов. Температуру образцов измеряли с помощью резистивного нитрид-циркониевого термометра Cernox CX-1030. Для стабилизации температуры использовался входящий в состав системы контроллер Lakeshore 340. Источником постоянного тока и измерителем напряжения служил комплект системы Sub-Femtoamp Remote SourceMeter 6430 фирмы Keithley. Контакты к образцам изготавливались с помощью ультразвуковой пайки индием.

Для создания фоточувствительных поверхностно-барьерных структур из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали, а затем подвергали обработке в травителе состава $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 3$. Средние размеры пластин после такой обработки составляли $5 \times 5 \times 1$ мм. Структуры $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ получали вакуумным термическим испарением металлического индия (толщина слоя находилась в диапазоне 1–3 мкм) на поверхность монокристаллов, находившихся при комнатной температуре и не подвергавшихся какому-либо нагреву при напылении слоев металлов, что позволяло не принимать в учет возможность образования других фаз на границе слоя с подложкой. Омический контакт создавался нанесением серебряной пасты.

Измерения вольт-амперных характеристик созданных поверхностно-барьерных структур проводились методом вольтметра-амперметра в статическом режиме.

Результаты и их обсуждение. Полученные экспериментальные данные элементного состава твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ отражены в табл. 1. Из представленных результатов видно, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с составом в исходной шихте. Стоит отметить, что не наблюдается значительных отклонений состава x в разных точках монокристалла, что свидетельствует об их локальной однородности.

Т а б л и ц а 1. Результаты определения элементного состава твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

T a b l e 1. Results of the elemental composition of the of solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

Состав, x Composition, x	Ag, атом. %		In, атом. %		S, атом. %	
	Расч. Calc.	Эксп. Exp.	Расч. Calc.	Эксп. Exp.	Расч. Calc.	Эксп. Exp.
0,2	6,57	6,87	36,06	35,21	57,37	57,92
0,5	5,27	5,83	36,84	36,13	57,89	58,04
0,8	2,95	3,09	38,25	37,93	58,80	58,98

Анализ полученных дифрактограмм показал, что на них присутствуют рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. По полученным значениям углов дифракции и индексов Миллера были определены параметры элементарной ячейки, которые равны: $a = 10,820 \text{ \AA}$ ($x = 0,2$); $a = 10,801 \text{ \AA}$ ($x = 0,5$); $a = 10,784 \text{ \AA}$ ($x = 0,8$).

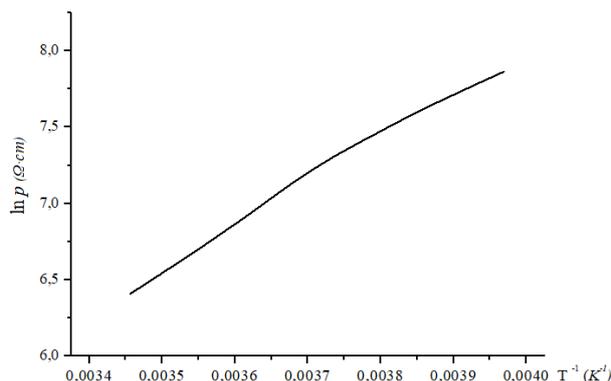


Рис. 1. Зависимость натурального логарифма удельного сопротивления от обратной температуры для твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.2} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.8}$

Fig. 1. Dependence of the natural logarithm of the resistivity on the reciprocal temperature for solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.2} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.8}$

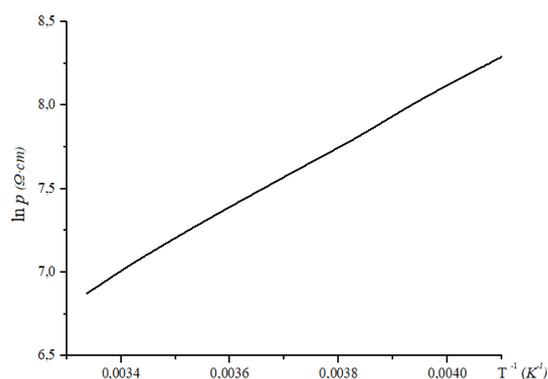


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма удельного сопротивления от обратной температуры для твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.5} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$

Fig. 2. Dependence of the natural logarithm of the resistivity on the reciprocal temperature for solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.5} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$

Результаты измерений температурной зависимости удельного электросопротивления монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ в интервале температур 200–300 К показали, что с уменьшением температуры удельное сопротивление исследуемых образцов возрастает от 10^4 до $7 \cdot 10^7$ Ом·м. Анализ температурных зависимостей сопротивления показал, что на кривых имеются участки, которые лучше всего линеаризуются в аррениусовых координатах $\ln \rho \sim E_a / kT$ (рис. 1–3), что указывает на активационный механизм электропереноса с постоянной энергией активации E_a , лежащей в интервале 0,4–0,6 эВ. Согласно литературным источникам в структуре In_2S_3 уровень с $E_a = 0,43$ эВ, как правило, связывают с вакансией серы.

По результатам проведенных исследований стационарных вольт-амперных характеристик созданных поверхностно-барьерных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ установлено, что созданные структуры обладают выпрямлением, причем пропускному выпрямлению соответствует отрицательная полярность внешнего смещения на полупроводнике. Коэффициент выпрямления (K) в таких структурах характеризуется отношением прямого тока к обратному и составляет $K \sim 5$ при значении напряжения смещения $U \sim 0,5$ В при $T = 300$ К. Пропускное направление в этих структурах всегда реализовывалось при подаче положительной полярности внешнего смещения на подложку твердого раствора.

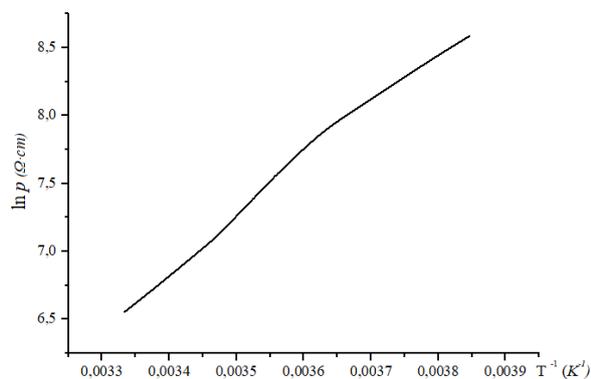


Рис. 3. Зависимость натурального логарифма удельного сопротивления от обратной температуры для твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.8} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.2}$

Fig. 3. Dependence of the natural logarithm of the resistivity on the reciprocal temperature for solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.8} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.2}$

Освещение созданных поверхностно-барьерных структур светом (длина волны 400–1300 нм) сопровождалось появлением фотовольтаического эффекта, знак которого совпадает с направлением выпрямления. Данный эффект доминирует при освещении созданных структур со стороны индия, т. е. барьеров, и нечувствительный к интенсивности энергии фотонов, а также локализации светового зонда на фоточувствительной поверхности структур. Энергия падающих фотонов и интенсивность освещения не влияют и на знак фотонапряжения. По полученным экспериментальным результатам можно сделать вывод: наблюдаемый эффект можно объяснить возникновением энергетического барьера на контакте индия с монокристаллами твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$, а фоточувствительность преобладает при освещении структур со стороны барьерного слоя.

На рис. 4 показаны спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования созданных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. Видно, что в условиях освещения со стороны индия идет быстрый рост фотопреобразования в промежуточные значения $0,9 \text{ эВ} < \hbar\omega < 1,8 \text{ эВ}$. Из полученных данных можно сделать вывод, что созданные структуры обладают фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне энергий от 0,9 до 2,0 эВ при комнатной температуре. Данные воспроизводимые результаты подтверждают качество полученных энергетических барьеров и возможность использования их как широкополосные фотопреобразователи оптического излучения.

Заключение. Из предварительно синтезированных поликристаллов методом Бриджмена выращены монокристаллы твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. Был определен тип кристаллической решетки и элементный состав полученных твердых растворов, рассчитаны параметры элементарной ячейки. Установлено, что полученные монокристаллы системы твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}_m - O_h^7$). Результаты электрических измерений показали, что в области более низких температур удельные сопротивления исследуемых образцов возрастают и они демонстрируют активационный характер. По углу наклона зависимости $\ln \rho \sim T^{-1}$ определена энергия активации. Исследование фоточувствительности созданных поверхностно-барьерных структур $\text{In} / (\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ показало, что полученные структуры характеризуются выпрямительным коэффициентом $K \sim 5$ при комнатной температуре и напряжении смещения, равном $U = 5 \text{ В}$. По полученным экспериментальным данным установлено, что при освещении структур со стороны барьера обеспечивается фоторегистрация в диапазоне энергий квантов 0,9–2,0 эВ при комнатной температуре. Данные значения показывают, что созданные поверхностно-барьерные структуры $\text{In} / (\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ могут использоваться в качестве широкополосных преобразователей солнечной энергии.

Список использованных источников

1. Боднар, И. В. Ширина запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ / И. В. Боднар, А. А. Фещенко, В. В. Хорошко // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54, № 12. – С. 1350–1354. <https://doi.org/10.21883/ftp.2020.12.50236.9500>
2. Полубок, В. А. Выращивание и исследование свойств кристаллов In_2S_3 / В. А. Полубок, А. М. Ковальчук // Физика конденсированного состояния: тез. докл. XIII Респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 26–28 апр. 2005 / редкол.: В. А. Лиопо [и др.]. – Гродно, 2005. – С. 183–186.
3. Боднар, И. В. Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ / И. В. Боднар, Бинь Тхан Чан // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52, № 8. – С. 958–962. <https://doi.org/10.21883/ftp.2018.08.46227.8643>
4. Шербан, К. Ф. Получение и исследования оптических и фотоэлектрических свойств твердых растворов в системах $\text{CdS}-\text{In}_2\text{S}_3$ и $\text{AgInS}_2-\text{In}_2\text{S}_3$ / К. Ф. Шербан. – Кишинев, 1974. – 145 с.
5. The $\text{In}-\text{In}_2\text{S}_3$ System / M. F. Stubbs [et al.] // J. American Chemical Society. – 1952. – Vol. 74, N 6. – P. 1441–1443. <https://doi.org/10.1021/ja01126a024>
6. T-x-фазовая диаграмма системы $\text{In}-\text{S}$ / А. Ю. Завражнов [и др.] // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 12. – С. 1420–1424.
7. Ansell, H. G. Phase relationships in the $\text{In}-\text{S}$ system / H. G. Ansell, R. S. Boorman // J. Electrochemical Society. – 1971. – Vol. 118, N 1. – P. 133–136. <https://doi.org/10.1149/1.2407925>
8. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$ and optical properties of $(\text{Ga}_{45/2}\text{In}_{44/6}\text{Er}_{10/75})_{2/3}\text{S}_{300}$ single crystals / I. A. Ivashchenko [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – Vol. 224. – P. 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.006>

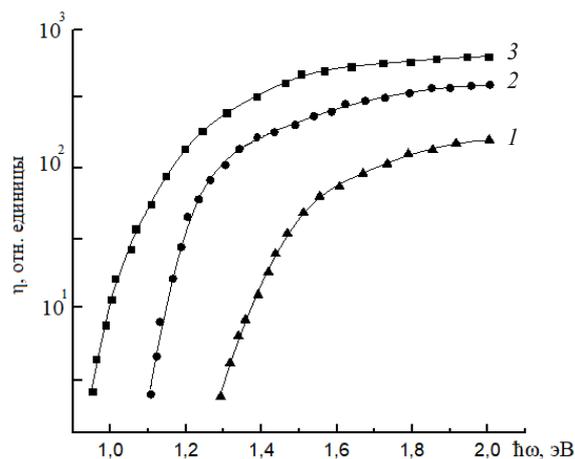


Рис. 4. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур на основе твердых растворов $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$:
 1 – $\text{In} / (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,8} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,2}$; 2 – $\text{In} / (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,5} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,5}$;
 3 – $\text{In} / (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,2} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,8}$

Fig. 4. Spectral dependence of the relative quantum efficiency of photoconversion of surface-barrier structures based on solid solutions $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$:
 1 – $\text{In} / (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,8} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,2}$; 2 – $\text{In} / (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,5} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,5}$;
 3 – $\text{In} / (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,2} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,8}$

9. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$ at 870 K / V. R. Kozera [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 480, N 2. – P. 360–364. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.052>

10. Палатник, Л. С. Диаграммы равновесия и структура полупроводниковых сплавов $\text{A2ICVI}-\text{B2IIIC3VI}$ / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // *Докл. АН СССР*. – 1967. – Т. 174, № 1. – С. 80–83.

References

1. Bodnar I. V., Feschenko A. A., Khoroshko V. V. Band gap of $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_3\text{S}_8)_{1-x}$ single-crystal alloys. *Semiconductors*, 2020, vol. 54, no. 12, pp. 1611–1615. <https://doi.org/10.1134/s1063782620120039>

2. Polubok V. A., Kovalchuk A. M. Growth and study of the properties of In_2S_3 crystals. *Liopo V. A. [i dr.], redkol. Fizika kondensirovannogo sostoyaniya: tezisy dokladov XIII Respublikanskoi nauchnoi konferentsii aspirantov, magistrantov i studentov, Grodno, 26–28 aprelya 2005* [Liopo V. A. [et al.], eds. Physics of Condensed Matter: Abstracts of the XIII Republican scientific conference graduate students, undergraduates and students, Grodno, April 26–28, 2005]. Grodno, 2005, pp. 183–186 (in Russian).

3. Bodnar I. V., Tkhan C. B. Crystal structure and band gap of $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_x(\text{AgIn}_3\text{S}_8)_{1-x}$ alloys. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 8, pp. 1086–1090. <https://doi.org/10.1134/s1063782618080043>

4. Sherban K. F. *Obtaining and research of optical and photoelectric properties of solid solutions in the systems $\text{CdS}-\text{In}_2\text{S}_3$ and $\text{AgInS}_2-\text{In}_2\text{S}_3$* . Kishinev, 1974. 145 p. (in Russian).

5. Stubbs M. F., Schuffe J. A., Thompson A. J., Duncan J. M. The $\text{In}-\text{In}_2\text{S}_3$ System. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, vol. 74, no. 6, pp. 1441–1443. <https://doi.org/10.1021/ja01126a024>

6. Zavrzhnov A. Yu., Naumov A. V., Anorov P. V., Goncharov E. G., Sidei V. I., Pervov V. S. $T-x$ phase diagram of the $\text{In}-\text{S}$ system. *Inorganic Materials*, 2006, vol. 42, no. 12, pp. 1294–1298. <https://doi.org/10.1134/s0020168506120028>

7. Ansell H. G., Boorman R. S. Phase relationships in the $\text{In}-\text{S}$ system. *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, vol. 118, no. 1, pp. 133–136. <https://doi.org/10.1149/1.2407925>

8. Ivashchenko I. A., Danyliuk I. V., Olekseyuk I. D., Pankevych V. Z., Halyan V. V. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$ and optical properties of $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$ single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, vol. 227, pp. 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.006>

9. Kozera V. R., Fedorchuk A., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$ at 870 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 480, no. 2, pp. 360–364. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.052>

10. Palatnik L. S., Rogacheva E. I. Equilibrium diagrams and structure of semiconductor alloys $\text{A2ICVI}-\text{B2IIIC3VI}$. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1967, vol. 174, no. 1, pp. 80–83 (in Russian).

Информация об авторах

Фещенко Артем Александрович – аспирант. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: faa@bsuir.by.

Хорошко Виталий Викторович – канд. техн. наук, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: khoroshko@bsuir.by.

Information about the authors

Feshchanka Artsiom A. – Postgraduate student. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: faa@bsuir.by.

Khoroshko Vitaly V. – Ph. D. (Engineering), Head of the Department. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khoroshko@bsuir.by.