

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

2024. Т. 68. № 1

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

В. Л. Гурский

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

А. В. Кильчевский

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

С. А. Чижик

первый 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

Т. И. Адуло, Институт философии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

В. В. Азаренко, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

О. Ю. Баранов, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

В. Г. Богдан, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

М. А. Богдасаров, Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Республика Беларусь

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

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

А. А. Волчек, Брестский государственный технический университет, Республика Беларусь

С. В. Гапоненко, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

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

А. Е. Дайнеко, Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований, Республика Беларусь

Н. Желев, Абергейский университет, Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии

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

А. И. Иванец, Министерство образования Республики Беларусь, Республика Беларусь

- Н. С. Казак**, Национальная академия наук Беларуси, Республика Беларусь
Н. Н. Казанский, Институт лингвистических исследований Российской академии наук, Российская Федерация
И. А. Карпов, Белорусский государственный медицинский университет, Республика Беларусь
С. П. Карпов, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Российская Федерация
А. А. Коваленя, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Э. И. Коломиец, Государственное научно-производственное объединение «Химический синтез и биотехнологии», 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, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. Г. Левашкевич, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Н. М. Литвинко, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. Ф. Логиннов, Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
П. С. Лопух, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь
В. К. Лукашевич, Институт философии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
С. А. Лысенко, Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Г. Маркрам, Институт мозга, Центр неврологии и технологии Швейцарского федерального института технологий, Швейцарская Конфедерация
А. А. Махнач, Институт геологии Научно-производственного центра по геологии, Республика Беларусь
В. А. Орлович, Институт физики имени Б. И. Степанова 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. П. Русак, Институт языкознания имени Якуба Коласа Центра исследований белорусской культуры, языка и литературы Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
И. В. Саверченко, Институт литературоведения имени Янки Купалы Центра исследований белорусской культуры, языка и литературы Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. А. Садовничий, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Российская Федерация
В. Г. Сафонов, Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Н. В. Смехович, Институт истории Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Д. В. Тапальский, Институт физиологии 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, Институт биорганической химии 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
И. П. Шейко, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по животноводству, Республика Беларусь
А. Г. Шумилин, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
С. С. Щербаков, Президиум 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. 2024. Т. 68. № 1

Выходит на русском, белорусском и английском языках

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

Сдано в набор 16.02.2024. Выпуск в свет 28.02.2024. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 142 экз. Заказ 30.

Цена: индивидуальная подписка – 13,34 руб.; ведомственная подписка – 31,28 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, 220084, г. Минск.

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука».
Доклады НАН Беларуси, 2024

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

2024. Vol. 68. No. 1

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

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

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

Editor-in-Chief

Vladimir G. Gusakov

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

Editorial Board

Sergey A. Chizhik

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

Vasily L. Gursky

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

Alexander V. Kilchevsky

Deputy 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

Tadeouch I. Adoulo, Institute of Philosophy of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Vladimir V. Azarenko, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Oleg Yu. Baranov, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Vasily G. Bogdan, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Maxim A. Bogdasarov, Brest State A. Pushkin University, Republic of Belarus

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

Alexey Ye. Dayneko, Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, Republic of Belarus

Sergey V. Gaponenko, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 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

Andrei I. Ivanets, Ministry of Education of the Republic of Belarus, Republic of Belarus

Igor A. Karpov, Belarusian State Medical University, Republic of Belarus

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

Nikolay S. Kazak, National Academy of Sciences of Belarus, 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
Emilia I. Kolomiets, State Research and Production Association “Chemical Synthesis and Biotechnology”, 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, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Vladimir G. Levashkevich, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Nataliya M. Litvinko, 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
Petr S. Lopukh, Belarusian State University, Republic of Belarus
Vladimir K. Lukashevich, Institute of Philosophy of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Sergey A. Lysenko, 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
Valentin A. Orlovich, B. I. Stepanov Institute of Physics 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
Valentina P. Rusak, Institute of Linguistics named after Yakub Kolas of the Center for Research of Belarusian Culture, Language and Literature of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Viktor A. Sadovnichiy, Lomonosov Moscow State University, Russian Federation
Vasily G. Safonov, Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Ivan V. Saverchenko, Institute of Literary Studies named after Yanka Kupala of the Center for Research of Belarusian Culture, Language and Literature of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Sergey S. Shcherbakov, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Ivan P. Sheyko, Scientific and Practical Center for Animal Breeding, Republic of Belarus
Alexander G. Shumilin, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Nikolay V. Smekhovich, Institute of History of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Dmitry V. Tapalski, Institute of Physiology 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, Institute of Bioorganic Chemistry 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
Aliaksandr A. Volchak, Brest State Technical University, 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. 2024. Vol. 68. No. 1

Printed in Russian, Belarusian and English languages

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

Sent for press 16.02.2024. Output 28.02.2024. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
Digital press. Printed sheets 10.23. Publisher’s signatures 11.3. Circulation 142 copies. Order 30.

Price: individual subscription – 13.34 BYN, departmental subscription – 31.28 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., 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE “Publishing House “Belaruskaya Navuka”.
Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

- Матус П. П., Громыко Г. Ф., Утебаев Б. Д.** Консервативные компактные и монотонные разностные схемы четвертого порядка для квазилинейных уравнений 7
- Янчевский В. И.** Об абелевых унитарных инволюциях скрещенных произведений 15

ФИЗИКА

- Ивашкевич А. В., Редьков В. М., Ишханян А. М.** Нерелятивистское приближение в теории Паули–Фирца для частицы со спином $3/2$ в присутствии внешних полей (на англ. яз.) 18

ХИМИЯ

- Панибрат О. В., Трифонова А. Р., Савочка О. П., Литвиновская Р. П., Чашина Н. М., Жабинский В. Н., Хрипач В. А.** Влияние эфиров брассиностероидов с салициловой, янтарной и индолилуксусной кислотой на рост опухолевых клеток (на англ. яз.) 28
- Рагойжа Е. Г., Матулис В. Э., Ивашкевич О. А., Ляхов Д. А., Михельс Д.** Квантовохимические расчеты термодинамических характеристик некоторых гетерогенных каталитических процессов с использованием многослойных кластерных моделей 36

БИОЛОГИЯ

- Аверина Н. Г., Савина С. М., Емельянова А. В., Дремук И. А., Прищепчик Ю. В.** Молекулярные механизмы регуляции биосинтеза антоцианов, фотосинтез и морозостойчивость проростков озимой пшеницы, обработанных 5-аминолевулиновой кислотой 46
- Разлуцкий В. И.** Оценка миграционных процессов в популяциях ветвистоусых ракообразных (*Cladocera*) 55

МЕДИЦИНА

- Довнар Р. И., Смотрин С. М., Ануфрик С. С., Анучин С. Н., Довнар И. С., Иоскевич Н. Н.** Антибактериальные свойства наночастиц никеля и алюминия 61

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

- Какарека С. В., Кухарчик Т. И., Рябычин К. О.** Микропластик в водоемах прибрежных оазисов Восточной Антарктиды (на примере оазиса Холмы Тала, Земля Эндерби) 72

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Кот В. А.** К вопросу определения точки отрыва ламинарного пограничного слоя на примере течений типа Ховарта–Тани 79

CONTENTS*MATHEMATICS*

- Matus P. P., Gromyko G. Ph., Utebaev B. D.** Conservative compact and monotone fourth order difference schemes for quasilinear equations 7
- Yanchevskii V. I.** On Abelian unitary involutions of crossed products 15

PHYSICS

- Ivashkevich A. V., Red'kov V. M., Ishkhanyan A. M.** Non-relativistic approximation in the Pauli–Fierz theory for a spin 3/2 particle in the presence of external fields 18

CHEMISTRY

- Panibrat A. V., Tryfanava A. R., Savachka A. P., Litvinovskaya R. P., Chashchina N. M., Zhabinskii V. N., Khripach V. A.** Effect of brassinosteroid esters with salicylic, succinic, and indolylacetic acids on the tumor cell growth 28
- Ragoyja E. G., Matulis V. E., Ivashkevich O. A., Lyakhov D. A., Michels D.** Quantum-chemical calculations of thermodynamic characteristics of some heterogeneous catalytic processes with the use of multilayer cluster models 36

BIOLOGY

- Averina N. G., Savina S. M., Yemelyanova A. V., Dremuk I. A., Prischepchik Yu. V.** Molecular mechanisms of regulation of anthocyanine biosynthesis, photosynthesis, and frost resistance of winter wheat seedlings treated with the 5-aminolevulinic acid 46
- Razlutskiy V. I.** Evolution of migration processes in Cladocera populations 55

MEDICINE

- Dovnar R. I., Smotryn S. M., Anufrik S. S., Anuchin S. N., Dovnar I. S., Iaskevich N. N.** Antibacterial properties of nickel and aluminum nanoparticles 61

EARTH SCIENCES

- Kakareka S. V., Kukharchyk T. I., Rabychyn K. O.** Microplastics in the fresh waters of the coastal oasis of the East Antarctica (on an example of the Thala Hills, Enderby Land) 72

TECHNICAL SCIENCES

- Kot V. A.** On the problem of determining the separation point of the laminar boundary layer by the example of the Howart–Tani flow 79

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

МАТЕМАТИКА
MATHEMATICS

УДК 519.63
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-7-14>

Поступило в редакцию 30.06.2023
Received 30.06.2023

Член-корреспондент П. П. Матус¹, Г. Ф. Громыко¹, Б. Д. Утебаев^{2,3}

¹*Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

²*Каракалпакский государственный университет имени Бердаха, Нукус, Республика Узбекистан*

³*Институт математики имени В. И. Романовского Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Республика Узбекистан*

**КОНСЕРВАТИВНЫЕ КОМПАКТНЫЕ И МОНОТОННЫЕ РАЗНОСТНЫЕ СХЕМЫ
ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКА ДЛЯ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ**

Аннотация. Впервые строятся и исследуются компактные и монотонные разностные схемы 4-го порядка точности, сохраняющие свойство консервативности (дивергентности), для квазилинейного стационарного уравнения реакции–диффузии. Для линеаризации нелинейной разностной схемы используется итерационный метод типа Ньютона–Зейделя, также сохраняющий идею консервативности и монотонности $(s + 1)$ -й итерации. Основная идея реализации предложенной разностной схемы на трехточечном шаблоне методом прогонки основана на возможности распараллеливания вычислительного процесса. Сначала решение находится в четных узлах, а затем в нечетных. При этом все уравнения остаются трехточечными относительно неизвестной функции. Возникающие проблемы нахождения дополнительных граничных условий в приграничных узлах решаются при помощи интерполяционного многочлена Ньютона 4-го порядка точности. Приведенные результаты вычислительного эксперимента иллюстрируют эффективность предложенного алгоритма. Указывается также возможность обобщения данного метода на более сложные задачи.

Ключевые слова: компактная разностная схема, консервативная разностная схема, уравнение реакции–диффузии

Для цитирования. Матус, П. П. Консервативные компактные и монотонные разностные схемы четвертого порядка для квазилинейных уравнений / П. П. Матус, Г. Ф. Громыко, Б. Д. Утебаев // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 7–14. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-7-14>

Corresponding Member Piotr P. Matus¹, Galina Ph. Gromyko¹, Bakhadir D. Utebaev^{2,3}

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

²*Karakalpak State University named after Berdakh, Nukus, Republic of Uzbekistan*

³*Institute of Mathematics named after V. I. Romanovsky of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan*

**CONSERVATIVE COMPACT AND MONOTONE FOURTH ORDER DIFFERENCE SCHEMES
FOR QUASILINEAR EQUATIONS**

Abstract. In this work, for the first time, compact and monotone difference schemes of the 4th order of accuracy are constructed and studied, preserving the property of conservation (divergence), for a quasilinear stationary reaction-diffusion equation. To linearize the nonlinear difference scheme, an iterative method of the Newton-Seidel type is used, which also preserves the idea of conservation and monotonicity of the iteration. The main idea of implementing the proposed difference scheme on a three-point stencil of the sweep method is based on the possibility of parallelizing the computational process. First, the solution is at the even nodes, and then at the odd ones. In this case, all equations remain three-point with respect to the unknown function. The arising problems of finding additional boundary conditions at the boundary nodes are solved using the Newton interpolation polynomial of the 4th order of accuracy. The presented results of the computational experiment illustrate the effectiveness of the proposed algorithm. The possibility of generalizing this method to more difficult problems is also indicated.

Keywords: compact finite difference scheme, conservative difference scheme, reaction-diffusion equation

For citation. Matus P. P., Gromyko G. Ph., Utebaev B. D. Conservative compact and monotone fourth order difference schemes for quasilinear equations. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 7–14 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-7-14>

Введение. Одной из основных задач вычислительной математики является построение и исследование разностных схем повышенного порядка точности, аппроксимирующих уравнения математической физики. Среди таких методов большую популярность получили так называемые компактные разностные схемы, которые записываются на минимальных для данного уравнения шаблонах [1]. Это позволяет без увеличения каких-либо вычислительных затрат существенно увеличить точность разностных схем и тем самым значительно сократить время решения прикладной задачи на ЭВМ. Такие методы до недавнего времени были разработаны для линейных уравнений математической физики как с постоянными, так и переменными коэффициентами. Что касается квазилинейных уравнений, то компактные алгоритмы для уравнения быстрой диффузии и обобщенного уравнения Фишера были предложены в [2; 3]. Компактные разностные схемы для уравнения диффузии с линейным оператором $Lu = (k(x)u)'$ впервые получены в работе А. А. Самарского [4], которые основаны на использовании шаблонного функционала, аппроксимирующего коэффициент $k(x)$ в трех последовательных точках $x_{i-1}, x_{i-1/2}, x_i$. Недостатком данного подхода является невозможность обобщения на случай квазилинейных уравнений с нелинейным оператором $Lu = (k(x, u)u)'$.

В настоящей работе впервые строятся и исследуются компактные и монотонные разностные схемы 4-го порядка точности, сохраняющие свойство консервативности (дивергентности), для квазилинейного стационарного уравнения реакции–диффузии. Следует отметить, что разностная схема должна отражать основные свойства непрерывной среды. Поэтому естественно требовать, чтобы в схеме прежде всего выполнялись разностные аналоги основных законов сохранения, справедливых для исходной непрерывной математической модели. Разностные схемы, обладающие этим свойством, называются консервативными.

На важность требования консервативности схемы обратили внимание в начале 1950-х годов А. Н. Тихонов и А. А. Самарский [5]. Ими был предложен интегро-интерполяционный метод для конструирования консервативных разностных схем и построен пример, когда неконсервативная схема, обеспечивающая второй порядок сходимости в классе достаточно гладких коэффициентов, расходится в классе разрывных коэффициентов [6]. Итак, сохранение свойств консервативности является необходимым условием сходимости разностного решения к точному решению дифференциальной задачи в классе обобщенных решений.

Для линеаризации предложенной в работе разностной схемы используется итерационный метод типа Ньютона–Зейделя, также сохраняющий идею консервативности и монотонности $(s + 1)$ -й итерации [7]. Основная идея реализации предложенной разностной схемы на трехточечном шаблоне методом прогонки основана на возможности распараллеливания вычислительного процесса. Сначала решение находится в четных узлах, а затем в нечетных. При этом все разностные уравнения остаются трехточечными относительно неизвестной функции. Возникающие проблемы нахождения дополнительных граничных условий в приграничных узлах решаются при помощи интерполяционного многочлена Ньютона 4-го порядка точности. Приведенные результаты вычислительного эксперимента иллюстрируют эффективность предложенного алгоритма. Указывается также возможность обобщения данного метода на более сложные задачи.

Консервативные схемы для стационарного уравнения с переменными коэффициентами. Рассмотрим дифференциальную задачу для простейшего уравнения реакции–диффузии

$$Lu - q(x)u = -f(x), \quad 0 < x < l, \quad (1)$$

$$u(0) = \mu_1, \quad u(l) = \mu_2, \quad (2)$$

в которой

$$Lu = (ku)', \quad k = k(x), \quad 0 < k_1 \leq k(x) \leq k_2, \quad 0 < q_1 \leq q(x) \leq q_2.$$

Разностная схема четвертого порядка точности на трехточечном шаблоне построена в основополагающей работе А. А. Самарского [4]

$$\Lambda y - qy - \frac{h^2}{12} \Lambda(p(qy)) = -\varphi, \quad x \in \omega_h, \quad (3)$$

$$y_0 = \mu_1, \quad y_N = \mu_2, \quad (4)$$

где

$$\Lambda y = (ay_{\bar{x}})_x = \frac{1}{h} \left(a_{i+1} \frac{y_{i+1} - y_i}{h} - a_i \frac{y_i - y_{i-1}}{h} \right),$$

$$a = 6(p(x-h) + 4p(x-0,5h) + p(x))^{-1}, \quad p(x) = \frac{1}{k(x)}, \quad x \in \omega_h,$$

$$\varphi = f + \frac{h^2}{12} \Lambda(pf).$$

Здесь используются стандартные обозначения теории разностных схем [7; 8]: $\bar{\omega}_h = \{x = x_i, i = 0, 1, \dots, N, hN = l\} = \omega_h \cup \{x_0 = 0, x_N = l\}$ – разностная сетка узлов с постоянным шагом h .

Введем скалярное произведение и нормы:

$$(y, v) = \sum_{i=1}^{N-1} y_i v_i h, \quad \|y\| = \sqrt{(y, y)},$$

$$\|y\|_C = \max_{x \in \omega_h} |y(x)|, \quad \|y\|_{\bar{C}} = \max_{x \in \bar{\omega}_h} |y(x)|.$$

Консервативные схемы для квазилинейных уравнений. Рассмотрим дифференциальную задачу (1), (2) с нелинейным эллиптическим оператором

$$Lu = (k(x, u)u)', \quad (5)$$

в которой

$$0 < k_3 \leq k(x, u) \leq k_4, \quad \text{для всех } x \in [0, l], u \in \mathbb{R}.$$

В этом случае для ее численного решения уже нельзя воспользоваться разностной схемой (3), (4), так как шаблонный функционал a_i будет содержать значение коэффициента $k(x_{i-1/2}, y_{i-1/2})$ в нерасчетной точке $x_{i-1/2} = x_i - 0,5h$. Напишем консервативную схему четвертого порядка аппроксимации с использованием только целых узлов

$$\left(ay_{\circ} \right)_{x, i} - \left(q_i y_i + \frac{h^2}{3} \left(a(pqy)_{\circ} \right)_{x, i} \right) = -\varphi_i, \quad i = 2, 3, \dots, N-3, N-2, \quad (6)$$

где

$$a_i = 6(p_{i-1} + 4p_i + p_{i+1})^{-1}, \quad p_i = 1/k_i, \quad 0 < k_3 \leq a_i \leq k_4,$$

$$\varphi_i = f_i + \frac{h^2}{3} \left(a(pf)_{\circ} \right)_{x, i}, \quad y_{\circ} = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h}.$$

Погрешность аппроксимации. Невязка разностной схемы на точном решении имеет вид

$$\psi = \left(au_{\circ} \right)_{x, i} - \left(q_i u_i + \frac{h^2}{3} \left(a(pqu)_{\circ} \right)_{x, i} \right) + \varphi_i.$$

Л е м м а. Пусть $u(x) \in C^6[0, l]$. Тогда для сеточной функции ψ имеет место оценка

$$\|\psi\|_C \leq c_1 h^4,$$

$c_k > 0, k = 1, 2, \dots$, положительные постоянные, не зависящие от h .

Д о к а з а т е л ь с т в о. Используя разложение функции в ряд Тейлора [4, с. 834; 9], находим представление

$$\psi = Lu + \frac{h^2}{3}L(pLu) - qu - \frac{h^2}{3}L(p(qu)) + f + \frac{h^2}{3}L(pf) + O(h^4),$$

или

$$\psi = \frac{h^2}{3}L(p(Lu - qu + f)) + O(h^4) = O(h^4).$$

Монотонность. Запишем разностную схему (6), (4) в каноническом виде

$$Ay_{i-2} - Cy_i + By_{i+2} = -F_i, \quad i = 2, \dots, N-2,$$

$$y_0 = \mu_1, \quad y_N = \mu_2,$$

в которой

$$A_i = a_{i-1} \left(\frac{1}{4h^2} - \frac{q_{i-2}p_{i-2}}{12} \right), \quad B_i = a_{i+1} \left(\frac{1}{4h^2} - \frac{q_{i+2}p_{i+2}}{12} \right),$$

$$C_i = (a_{i-1} + a_{i+1}) \left(\frac{1}{4h^2} - \frac{q_i p_i}{12} \right) + q_i, \quad F_i = \varphi_i.$$

В соответствии с [7] разностная схема (6), (4) будет монотонной, если выполнены условия принципа максимума

$$A_i > 0, \quad B_i > 0, \quad D_i = C_i - A_i - B_i \geq 0,$$

т. е. при

$$h^2 \leq 3k_3 / q_2. \quad (7)$$

С л е д с т в и е [10]. Пусть выполнено условие (7). Тогда разностное решение y_i неотрицательно, и для ее решения имеет место априорная оценка

$$\|y\|_C \leq \max \left\{ \mu_1, \mu_2, \frac{1}{q_1} \|\varphi\|_C \right\}.$$

Реализация схемы. Для реализации схемы (6), (4) будем использовать итерационный процесс, предложенный А. А. Самарским [7],

$$\begin{aligned} \left(a \begin{matrix} s+1 \\ y \\ x \end{matrix} \right)_{x,i}^{\circ} - \left(q_i \begin{matrix} s+1 \\ y \\ i \end{matrix} + \frac{h^2}{3} \left(a \begin{matrix} s \\ q p y \end{matrix} \right)_{x,i}^{\circ} \right)_{x,i}^{\circ} &= -\varphi_i, \quad i = 2, \dots, N-2, \\ \varphi_i &= f_i + \frac{h^2}{3} \left(a \begin{matrix} s \\ p f \end{matrix} \right)_{x,i}^{\circ}. \end{aligned} \quad (8)$$

Опишем процесс реализации предложенной разностной схемы четвертого порядка аппроксимации. Всегда предполагаем, что N четное. Запишем разностное уравнение (8) в индексной форме только для четных индексов i :

$$\begin{aligned}
 & a_{i+1}^{s+1} \frac{y_{i+2}^{s+1} - y_i^{s+1}}{4h^2} - a_{i-1}^s \frac{y_i^s - y_{i-2}^s}{4h^2} - q_i^{s+1} y_i^{s+1} - \\
 & - \frac{1}{12} \left(a_{i+1}^s \left(q_{i+2}^s p_{i+2}^{s+1} y_{i+2}^{s+1} - q_i^s p_i^{s+1} y_i^{s+1} \right) - a_{i-1}^s \left(q_i^s p_i^{s+1} y_i^{s+1} - q_{i-2}^s p_{i-2}^{s+1} y_{i-2}^{s+1} \right) \right) = \\
 & = -\varphi_i, \quad i = 2, 4, \dots, N-2,
 \end{aligned} \tag{9}$$

$$y_0^{s+1} = \mu_1, \quad y_N^{s+1} = \mu_2. \tag{10}$$

Пусть известно решение на s -й итерации. Найдем решение на $(s + 1)$ -й итерации, где $s = 0, 1, \dots$. Система разностных уравнений (9), (10) записывается в каноническом виде формул прогонки по четным узлам

$$A_i^s y_{i-2}^{s+1} - C_i^s y_i^{s+1} + B_i^s y_{i+2}^{s+1} = -F_i^s, \quad i = 2, 4, \dots, N-2, \tag{11}$$

с коэффициентами

$$\begin{aligned}
 A_i^s &= a_{i-1}^s \left(\frac{1}{4h^2} - \frac{q_{i-2}^s p_{i-2}^s}{12} \right), \quad B_i^s = a_{i+1}^s \left(\frac{1}{4h^2} - \frac{q_{i+2}^s p_{i+2}^s}{12} \right), \\
 C_i^s &= a_{i-1}^s \left(\frac{1}{4h^2} - \frac{q_i^s p_i^s}{12} \right) + a_{i+1}^s \left(\frac{1}{4h^2} - \frac{q_i^s p_i^s}{12} \right) + q_i^s, \quad F_i^s = \varphi_i.
 \end{aligned} \tag{12}$$

Начальное приближение определяется следующим образом:

$$y_i^0 = \begin{cases} \mu_1, & i = 0, \\ \eta_i, & i = 1, N-1, \\ \mu_2, & i = N, \end{cases}$$

где η_i – начальное приближение для внутренних узлов.

Для вычисления α_i^s, β_i^s имеем рекуррентные формулы [7]

$$\alpha_{i+2}^s = \frac{B_i^s}{C_i^s - \alpha_i^s A_i^s}, \quad i = 2, 4, \dots, N-2, \quad \alpha_2^s = 0, \tag{13}$$

$$\beta_{i+2}^s = \frac{A_i^s \beta_i^s}{C_i^s - \alpha_i^s A_i^s}, \quad i = 2, 4, \dots, N-2, \quad \beta_2^s = \mu_1. \tag{14}$$

Решение находим по формуле правой прогонки

$$y_i^{s+1} = \alpha_{i+2}^s y_{i+2}^{s+1} + \beta_{i+2}^s, \quad i = N-2, N-4, \dots, 2. \tag{15}$$

Таким образом, находим значение функции y_i^{s+1} на $(s + 1)$ -й итерации для всех четных $i = 0, 2, \dots, N$ независимо от значений функции y_i^{s+1} в нечетных узлах $i = 1, 3, \dots, N-1$.

Далее, находим значение функции y_i^{s+1} на $(s + 1)$ -й итерации для нечетных $i = 3, 5, \dots, N-3$. Перепишем разностное уравнение (8) для нечетных i , т. е.

$$\begin{aligned}
& a_{i+1}^{s+1} \frac{y_{i+2}^{s+1} - y_i^{s+1}}{4h^2} - a_{i-1}^s \frac{y_i^s - y_{i-2}^{s+1}}{4h^2} - q_i^{s+1} y_i^{s+1} - \\
& - \frac{1}{12} \left(a_{i+1}^s \left(q_{i+2}^s p_{i+2}^{s+1} y_{i+2}^{s+1} - q_i^s p_i^{s+1} y_i^{s+1} \right) - a_{i-1}^s \left(q_i^s p_i^{s+1} y_i^{s+1} - q_{i-2}^s p_{i-2}^{s+1} y_{i-2}^{s+1} \right) \right) = \\
& = -\varphi_i, \quad i = 3, 5, \dots, N-3.
\end{aligned}$$

Канонический вид и коэффициенты A_i, B_i, C_i, F_i определяются аналогично (11), (12).

Так как значение функции в точках y_1, y_{N-1} неизвестны, то для их нахождения применяем первый и второй интерполяционный многочлен Ньютона соответственно [11], т. е.

$$y_1 = y_0 + \frac{\Delta y_0}{1!} q + \frac{\Delta^2 y_0}{2!} q(q-1) + \frac{\Delta^3 y_0}{3!} q(q-1)(q-2), \quad (16)$$

$$y_{N-1} = y_N + \frac{\Delta y_{N-2}}{1!} \hat{q} + \frac{\Delta^2 y_{N-4}}{2!} \hat{q}(\hat{q}+1) + \frac{\Delta^3 y_{N-6}}{3!} \hat{q}(\hat{q}+1)(\hat{q}+2), \quad (17)$$

где $q = \frac{x_1}{2h}, \hat{q} = \frac{x_{N-1} - x_N}{2h}, \Delta y_i = y_{i+2} - y_i$.

Здесь используется первый и второй интерполяционный многочлен Ньютона четвертого порядка точности.

Преобразуем приграничные значения (16), (17) к виду

$$y_1^{s+1} = y_1, \quad y_{N-1}^{s+1} = y_{N-1}.$$

Так как шаблонные функционалы $a_{i-1}^s, a_{i+1}^s, i = 3, 5, \dots, N-3$, содержат четные узлы, то значение в этих узлах определяем из уже найденных значений $y_i^{s+1}, i = 2, 4, \dots, N-2$.

Для вычисления α_i, β_i воспользуемся рекуррентными формулами (13), (14), где $i = 3, 5, \dots, N-3, \alpha_3 = 0, \beta_3 = y_1$. Решение находим по формуле (15), при $i = N-3, N-5, \dots, 3$.

Объединяя найденные значения, получим решение во всех внутренних узлах $y_i^{s+1}, i = 1, N-1$.

Итерационный процесс заканчивается, если при некотором $s = S$ абсолютная ошибка $\|y^{S+1} - y^S\|_C \leq \varepsilon$ меньше некоторого заданного числа.

Численные расчеты. В данном разделе приводятся результаты вычислительного эксперимента, полученные при помощи разностной схемы (8), аппроксимирующей краевую задачу (1), (2), (5). Входные данные при

$$k(u) = u^2, \quad q(x) = e^{-x}$$

определяются из точного решения

$$u(x) = e^x(x+1)^2$$

при $l = 1$.

При расчете по итерационной схеме потребуем выполнения условия

$$\max_{0 \leq i \leq N} \left| y_i^{s+1} - y_i^s \right| \leq \varepsilon = 10^{-7}, \quad y_i = 1, \quad i = 2, N-2.$$

Исходя из значений разности $z = y - u$ на двух последовательных сетках с шагами h и $2h$ соответственно, порядок сходимости разностной схемы p вычислялся по формуле [12]

$$p = \log_2 \frac{\|z(2h)\|_C}{\|z(h)\|_C}, \quad p = \log_2 \frac{\|z(2h)\|_{L_2}}{\|z(h)\|_{L_2}}.$$

В таблице отражена скорость сходимости приближенного решения к точному.

Скорость сходимости в нормах C и L_2
Convergence rate in norms C and L_2

h	$\ z\ _C$	p_C	$\ z\ _{L_2}$	p_{L_2}	s -число итераций
$h = 1/10$	0,00811	–	0,00400	–	26
$h = 1/20$	0,00037	4,4541	0,00019	4,3309	28
$h = 1/40$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	4,2683	$1,09 \cdot 10^{-5}$	4,1890	28
$h = 1/80$	$1,26 \cdot 10^{-6}$	3,9281	$6,37 \cdot 10^{-7}$	4,0988	29
$h = 1/160$	$8,09 \cdot 10^{-8}$	3,9630	$3,84 \cdot 10^{-8}$	4,0541	32
$h = 1/320$	$5,12 \cdot 10^{-9}$	3,9592	$2,22 \cdot 10^{-9}$	4,1080	30

З а м е ч а н и е 1. Полученные выше результаты можно обобщить на начально-краевую задачу для уравнения реакции–диффузии

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(x, u) \frac{\partial u}{\partial x} \right) - q(x, t)u + f(x, t), \quad 0 < x < l, \quad 0 < t \leq T.$$

Введем пространственно-временную сетку узлов $\bar{\omega} = \bar{\omega}_h \times \bar{\omega}_\tau = \{(x_i, t_n) \in [0, l] \times [0, T]\}$, где

$$\omega_\tau = \{t_n = n\tau, 0 \leq n \leq N_0, \tau = T / N_0\}, \quad \bar{\omega}_\tau = \omega_\tau \cup \{0\}.$$

Соответствующая консервативная разностная схема порядка $O(h^4 + \tau^\lambda)$, $\lambda = 1, 2$, имеет следующий вид:

$$y_i = (\hat{a}(\hat{\sigma}\hat{y}))_{x, x, i} + (a((1 - \sigma)y))_{x, x, i} + \gamma(\hat{\phi} - \hat{q}_1\hat{y}) + (1 - \gamma)(\phi - q_1y), \quad i = \overline{2, N - 2},$$

$$y(x, 0) = u_0(x), \quad x \in \bar{\omega}_h, \quad y(0, t) = \mu_1(t), \quad y(l, t) = \mu_2(t), \quad t \in \omega_\tau,$$

$$y_i = \frac{\hat{y} - y}{\tau}, \quad \hat{y} = y^{n+1}, \quad a_i = 6(p_{i-1} + 4p_i + p_{i+1})^{-1}, \quad p_i = 1 / k_i,$$

$$q_1y = qy + \frac{h^2}{3}(a(pqy))_{x, x}, \quad \phi = f + \frac{h^2}{3}(a(pf))_{x, x},$$

$$\begin{cases} \lambda = 1, \text{ при } \sigma = \gamma - \frac{h^2}{3\tau}p, \gamma = 1, \\ \lambda = 2, \text{ при } \sigma = \gamma - \frac{h^2}{3\tau}p, \gamma = \frac{1}{2}. \end{cases}$$

З а м е ч а н и е 2. Полученные результаты естественным образом обобщаются также на многомерное уравнение реакции–диффузии. Подробному исследованию данного вопроса будет посвящена отдельная работа.

Список использованных источников

1. Матус, П. П. Компактные разностные схемы на трехточечном шаблоне для гиперболических уравнений второго порядка / П. П. Матус, Хоанг Тхи Киеу Ань // Дифференц. уравнения. – 2021. – Т. 57, № 7. – С. 963–975. <https://doi.org/10.31857/s0374064121070098>
2. Матус, П. П. Компактные и монотонные разностные схемы для параболических уравнений / П. П. Матус, Б. Д. Утебаев // Математическое моделирование. – 2021. – Т. 33, № 4. – С. 60–78. <https://doi.org/10.20948/mm-2021-04-04>
3. Матус, П. П. Компактные и монотонные разностные схемы для обобщенного уравнения Фишера / П. П. Матус, Б. Д. Утебаев // Дифференц. уравнения. – 2022. – Т. 58, № 7. – С. 947–961.
4. Самарский, А. А. Схемы повышенного порядка точности для многомерного уравнения теплопроводности / А. А. Самарский // Журн. вычисл. математики и мат. физики. – 1963. – Т. 3, № 5. – С. 812–840.

5. Тихонов, А. Н. О сходимости разностных схем в классе разрывных коэффициентов / А. Н. Тихонов, А. А. Самарский // Докл. АН СССР. – 1959. – Т. 124, № 3. – С. 1529–1532.
6. Тихонов, А. Н. Об однородных разностных схемах / А. Н. Тихонов, А. А. Самарский // Журн. вычисл. математики и мат. физики. – 1961. – Т. 1, № 1. – С. 5–63.
7. Самарский, А. А. Теория разностных схем / А. А. Самарский. – М., 1983. – 616 с.
8. Samarskii, A. A. Difference schemes with operator factors / A. A. Samarskii, P. P. Matus, P. N. Vabishchevich. – Dordrecht, 2002. – 384 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-9874-3>
9. Самарский, А. А. Разностные методы для эллиптических уравнений / А. А. Самарский, В. Б. Андреев. – М., 1976. – 352 с.
10. Матус, П. П. О согласованных двусторонних оценках решений квазилинейных параболических уравнений и их аппроксимаций / П. П. Матус, Д. Б. Поляков // Дифференц. уравнения. – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 991–1000. <https://doi.org/10.1134/s0374064117070123>
11. Киреев, В. И. Численные методы в примерах и задачах / В. И. Киреев, А. В. Пантелеев. – М., 2008. – 480 с.
12. Tingchun, Wang. Convergence of an eighth-order compact difference scheme for the nonlinear Schrodinger equation / Wang Tingchun // Advances in Numerical Analysis. – 2012. – Vol. 2012. – Art. 913429. <https://doi.org/10.1155/2012/913429>

References

1. Matus P. P., Hoang Thi Kieu Anh. Compact difference schemes on a three-point stencil for second-order hyperbolic equations. *Differential Equations*, 2021, vol. 57, no. 7, pp. 934–946. <https://doi.org/10.1134/s0012266121070090>
2. Matus P. P., Utebaev B. D. Compact and monotone difference schemes for parabolic equations. *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2021, vol. 13, pp. 1038–1048. <https://doi.org/10.1134/s2070048221060132>
3. Matus P. P., Utebaev B. D. Compact and monotone difference schemes for the generalized Fisher equation. *Differential Equations*, 2022, vol. 58, no. 7, pp. 937–951. <https://doi.org/10.1134/s0012266122070072>
4. Samarskii A. A. Schemes of high-order accuracy for the multi-dimensional heat conduction equation. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 1963, vol. 3, no. 5, pp. 1107–1146. [https://doi.org/10.1016/0041-5553\(63\)90104-6](https://doi.org/10.1016/0041-5553(63)90104-6)
5. Tikhonov A. N., Samarskii A. A. Convergence of the difference schemes in the class of discontinuous coefficients. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1959, vol. 124, no. 5, pp. 1529–1532 (in Russian).
6. Tikhonov A. N., Samarskii A. A. Homogeneous difference schemes. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 1962, vol. 1, no. 1, pp. 5–67. [https://doi.org/10.1016/0041-5553\(62\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0041-5553(62)90005-8)
7. Samarskii A. A. *Theory of difference schemes*. Moscow, 1983. 616 p. (in Russian).
8. Samarskii A. A., Matus P. P., Vabishchevich P. N. *Difference schemes with operator factors*. Dordrecht, 2002. 384 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-9874-3>
9. Samarskii A. A., Andreev V. B. *Finite difference methods for elliptic equation*. Moscow, 1976. 352 p. (in Russian).
10. Matus P. P., Poliakov D. B. Consistent two-sided estimates for the solutions of quasilinear parabolic equations and their approximations. *Differential Equations*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 964–973. <https://doi.org/10.1134/s0012266117070126>
11. Kireev V. I., Pantelev A. V. *Numerical methods in examples and problems*. Moscow, 2008. 480 p. (in Russian).
12. Tingchun Wang. Convergence of an eighth-order compact difference scheme for the nonlinear Schrodinger equation. *Advances in Numerical Analysis*, 2012, vol. 2012, art. 913429. <https://doi.org/10.1155/2012/913429>

Информация об авторах

Матус Петр Павлович – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: piotr.p.matus@gmail.com.

Громыко Галина Феодосьевна – канд. физ.-мат. наук, заведующий отделом. Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grom@im.bas-net.by.

Утебаев Бахадыр Даулетбай улы – канд. физ.-мат. наук, доцент. Каракалпакский государственный университет (ул. Ч. Абдилова, 1, 230112, Нукус, Республика Узбекистан). E-mail: bakhadir1992@gmail.com.

Information about the authors

Matus Piotr P. – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher. Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: piotr.p.matus@gmail.com.

Gromyko Galina F. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Department. Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grom@im.bas-net.by.

Utebaev Bakhadir Dauletbay uli – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor. Karakalpak State University named after Berdakh (1, Ch. Abdirov Str., 230112, Nukus, Republic of Uzbekistan). E-mail: bakhadir1992@gmail.com.

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

УДК 514.142
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-15-17>

Поступило в редакцию 02.10.2023
Received 02.10.2023

Академик В. И. Янчевский

Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

ОБ АБЕЛЕВЫХ УНИТАРНЫХ ИНВОЛЮЦИЯХ СКРЕЩЕННЫХ ПРОИЗВЕДЕНИЙ

Аннотация. В теории линейных алгебраических групп классических типов важную роль играют специальные унитарные группы некоммутативных инволютивных скрещенных произведений с делением. Описание строения этих групп в значительной мере зависит от типа инволюции этих произведений. Рассматривается класс абелевых инволюций инволютивных скрещенных произведений и устанавливается критерий их существования при условии наличия в этих произведениях унитарных базисов (относительно этих инволюций).

Ключевые слова: скрещенные произведения, унитарные инволюции, абелевы инволюции, конгруэнц-теорема

Для цитирования. Янчевский, В. И. Об абелевых унитарных инволюциях скрещенных произведений / В. И. Янчевский // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 15–17. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-15-17>

Academician Vyacheslav I. Yanchevskii

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

ON ABELIAN UNITARY INVOLUTIONS OF CROSSED PRODUCTS

Abstract. In the theory of classical linear algebraic groups, of importance are special unitary groups of non-commuted involution crossed products with division. The description of these groups largely depends on the involution type of these products. The class of Abelian involution crossed products is considered and the criterion for their existence is set provided that unitary bases (with respect to these involutions) are present in these products.

Keywords: crossed products, unitary involutions, abelian involutions, congruence theorem

For citation. Yanchevskii V. I. On abelian unitary involutions of crossed products. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 15–17 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-15-17>

Введение. Пусть K – поле. Все рассматриваемые ниже K -алгебры конечномерны и центральны над K . В теории линейных полупростых алгебраических групп важное место занимают унитарные группы $U(D, \tau)$ алгебр с делением D , обладающих унитарными инволюциями τ («унитарными» означает, что ограничение τ на центре K алгебры D не является тождественным): $U(D, \tau) = \{d \in D \mid d^\tau d = 1\}$. Специальные унитарные группы $SU(D, \tau)$ возникают как подгруппы унитарных групп $U(D, \tau)$, элементы которых имеют приведенные нормы, равные 1. Ясно, что коммутанты $[U(D, \tau), U(D, \tau)]$ – подгруппы групп $SU(D, \tau)$. Во многих случаях эти подгруппы не совпадают [1–3], что приводит к возникновению групп $SUK^{an}(D, \tau) = SU(D, \tau) / [U(D, \tau), U(D, \tau)]$, иногда называемых (по аналогии с изотропным случаем) приведенными унитарными группами Уайтхеда. Ключевую роль при вычислении этих групп играют унитарные инволюции скрещенных произведений специального вида, определение которых таково.

Пусть K – бесконечное поле, L/K – конечное расширение Галуа степени n , G – его группа Галуа и $f: G \times G \rightarrow L^*$ – 2-коцикл G со значениями в L^* . Как обычно, через $(L/K, G, f)$ обозначается скрещенное произведение расширения L/K и группы G (т. е. центральная K -алгебра с L -базисом $\{u_s\}_{s \in G}$ таким, что $u_s u_t = u_{st} f(s, t)$, где $s, t \in G$ и $u_s^{-1} l u_s = l^s$ для произвольного $l \in L$). Часто L -базис $\{u_1, \dots, u_n\}$ называют стандартным [4].

Пусть K – квадратичное сепарабельное расширение поля k и N/k – расширение Галуа. Напомним определение G -инволюций.

О п р е д е л е н и е. Пусть D – скрещенное произведение, $D = (L / K, G, f)$, где $L = N \otimes_k K$. Предположим, что D обладает унитарной инволюцией τ такой, что k – поле τ -инвариантных элементов в K . Такие инволюции будут называться G -инволюциями, если $\tau|_N = \text{id}_N$ (обозначение τ_L). Если группа G циклическа, абелева, нильпотентна, разрешима, то τ_L называется, соответственно, циклической, абелевой, нильпотентной, разрешимой.

З а м е ч а н и е. Понятно, что за обозначением τ_L скрывается целый класс инволюций алгебры D , действующих на L так же, как и τ , который мы будем обозначать через $[\tau_L]$.

Основной результат. Среди G -инволюций τ_L обычно выделяется важный подкласс инволюций обладающих стандартным L -базисом u_1, \dots, u_n таким, что $u_i^{\tau_L} u_i = 1$, который обычно называют унитарным стандартным (или просто унитарным). Изучению случая циклических расширений L / K была посвящена статья [5]. Не все абелевы инволюции $[\tau_L]$ обладают стандартным унитарным базисом [6]. Поэтому естественно возникает вопрос, существует ли среди инволюций множество инволюций с унитарными базисами (хотя бы одна). Основной результат настоящего сообщения описывает критерий существования абелевых инволюций с такими базисами. Предварим его изложение дополнительными определениями и соглашениями.

Пусть K / k – сепарабельное квадратичное расширение бесконечного поля k и $L = L_1 \times \dots \times L_r$ – прямой композит циклических расширений L_i поля k , линейно разделенный над k , с полем K и с группами Галуа $\langle \sigma_i \rangle$. Положим $M_i = \prod_{j \neq i} (L_j K)$, $1 \leq i \leq r$. Пусть также $\hat{\sigma}_i = \sigma_i \otimes_k \text{id}_{M_i}$.

Предположим, что D – некоммутативная K -алгебра с делением и унитарной K / k -инволюцией τ такая, что LK – максимальное подполе в D , а L является полем τ -инвариантных элементов в LK . Тогда D можно представить как скрещенное произведение LK / K с группой, порожденной элементами $\{\Gamma_i\}_{i=1,2,\dots,r}$, где $\Gamma_i \in C_D(M_i)$ такие, что $i\Gamma_i \in \text{Aut}_{M_i}(C_D(M_i))$, причем $i\Gamma_i|_{L_i K} = \hat{\sigma}_i$.

Заметим, что $C_D(M_i)^\tau = C_D(M_i)$ и $L_i M_i = LK$. Нам потребуется следующая

Л е м м а. $\Gamma_i \Gamma_i^\tau \in L$ (скажем, $\Gamma_i^\tau = \Gamma_i^{-1} l_i$, $l_i \in L$), $1 \leq i \leq r$, и для произвольного τ -инвариантного элемента $a \in LK$:

$$a(\Gamma_i \Gamma_i^\tau) = (\Gamma_i \Gamma_i^\tau)a.$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Пусть $L_i = k(x_i) / k$. Тогда $L_i M_i = LK = M_i(x_i)$ и $(\tau|_{C_D(M_i)})\hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}_i(\tau|_{C_D(M_i)})$. Поскольку $\Gamma_i^{-1} x_i \Gamma_i = (x_i)^{\hat{\sigma}_i}$ и $x_i^\tau = x_i$, то $(\Gamma_i^{-1} x_i \Gamma_i)^\tau = (\Gamma_i)^\tau (x_i)^\tau (\Gamma_i)^{-\tau} = (x_i)^{\hat{\sigma}_i \tau} = (x_i)^{\tau \hat{\sigma}_i} = (x_i)^{\hat{\sigma}_i}$.

Объединяя последнее с предыдущим, получаем, что $\Gamma_i^{-1} x_i \Gamma_i = \Gamma_i^\tau x_i \Gamma_i^{-\tau}$, что влечет $l_i x_i l_i^{-1} = x_i$. Поскольку x_i – примитивный элемент расширения $L_i M_i / M_i$, которое максимально в $C_D(M_i)$, то $l_i \in L_i M_i = LK$. Но элемент $\Gamma_i \Gamma_i^\tau$ τ -инвариантен, и потому $\Gamma_i \Gamma_i^\tau = l_i \in (LK)_\tau = L$. Далее, для произвольного τ -инвариантного элемента $a \in LK$ ввиду первой части леммы имеем $al_i = l_i a$, что завершает доказательство леммы.

Следующее утверждение является основным.

Т е о р е м а. В предыдущих обозначениях пусть D – центральная K -алгебра с делением такая, как и выше. В частности, D обладает инволюцией $\tau = \tau_{LK}$ ($1 \leq i \leq r$). Тогда в классе $[\tau_{LK}]$ существует абелева инволюция τ_i^a , $a \in L$, с унитарным LK -базисом в том и только в том случае, когда существуют элементы $a_1, \dots, a_r \in LK$ такие, что выполнены условия

$$a^{-\hat{\sigma}_i^{-1}} a = l_i^{-1} N_{LK/(LK)_\tau}(a_i^{-1}). \quad (*)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Ввиду леммы $al_i = l_i a$. Обозначим через A_i, B_i левую и правую части i -го условия (*) и рассмотрим элемент $(u_i)^{\tau_i^a}$. Тогда получим $(u_i)^{\tau_{LK} i a} u_i = a^{-1} (u_i)^{\tau_{LK}} a u_i = a^{-1} (a_i \Gamma_i)^\tau a a_i \Gamma_i = a^{-1} \Gamma_i^{-1} l_i a_i^\tau a a_i \Gamma_i = \Gamma_i^{-1} A_i B_i^{-1} \Gamma_i$. Теперь уже ясно, что $(u_i)^{\tau_{LK} i a} u_i = 1$ тогда и только тогда, когда $A_i B_i^{-1} = 1$. В свою очередь, последнее равенство эквивалентно i -му уравнению условий (*). Таким образом, для индексов $1 \leq i \leq r$ выполнение условий (*) эквивалентно условиям $(u_i)^{\tau_{LK} i a} u_i = 1$. Для $1 \leq j \leq r$ положим $u_{\hat{\sigma}_j} = u_j$. Положим далее также для

$\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_1)^{\alpha_1} \dots (\hat{\sigma}_r)^{\alpha_r} \quad u_{\hat{\sigma}} = (u_1)^{\alpha_1} \dots (u_r)^{\alpha_r}$. Прямое вычисление показывает, что система $(u_{\hat{\sigma}})_{\hat{\sigma} \in Gal(LK/K)}$ является унитарным стандартным LK -базисом инволюции τ_i . Теорема доказана.

В заключение заметим, что при вычислении групп $SUK_1^{an}(D, \tau)$ в случае гензелевых полей важную роль играет конгруэнц-теорема для групп $SU(D, \tau)$ [4, теорема 3], справедливая, например, в случае, когда так называемая редукция $\bar{\tau}$ является абелевой инволюцией специального вида. Это позволяет надеяться на получение в дальнейшем новых результатов по вычислению групп $SUK_1^{an}(D, \tau)$ в абелевом и других более общих случаях.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Ф23-050). Автор признателен А. А. Осинковской за большую помощь, оказанную при наборе статьи.

Acknowledgements. The research is financial supported by the BRFFR (project no. Ф23-050). The author is grateful to A. A. Osinovskaya for the great assistance in typing the article.

Список использованных источников

1. Янчевский, В. И. Приведенные группы Уайтхеда и проблема сопряженности для специальных унитарных групп анизотропных эрмитовых форм / В. И. Янчевский // Зап. науч. сем. ПОМИ. – 2012. – Т. 400, № 23. – С. 222–245.
2. Sethuraman, B. A. A note on the special unitary group of a division algebra / B. A. Sethuraman, B. Sury // Proc. Amer. Math. Soc. – 2005. – Vol. 134. – P. 351–354. <https://doi.org/10.1090/s0002-9939-05-07985-2>
3. Sury, B. On $SU(1, D) / [U(1, D), U(1, D)]$ for a quaternion division algebra D / B. Sury // Archiv der Mathematik. – 2008. – Vol. 90. – P. 493–500. <https://doi.org/10.1007/s00013-008-2438-x>
4. Херстейн, И. Некоммутативные кольца / И. Херстейн. – М., 1972. – 192 с.
5. Янчевский, В. И. Гензелевы алгебры с делением и приведенные унитарные группы Уайтхеда для внешних форм анизотропных алгебраических групп типа A_n / В. И. Янчевский // Математический сб. – 2022. – Т. 213, № 8. – С. 83–148. <https://doi.org/10.4213/sm9660>
6. Прокопчук, А. В. О нециклических унитарных инволюциях гензелевых дискретно нормированных алгебр с делением / А. В. Прокопчук, В. И. Янчевский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2014. – № 1. – С. 51–53.

References

1. Yanchevskii V. I. Reduced Whitehead Groups and the Conjugacy Problem for Special Unitary Groups of Anisotropic Hermitian Forms. *Journal of Mathematical Sciences*, 2013, vol. 192, pp. 250–262. <https://doi.org/10.1007/s10958-013-1391-9>
2. Sethuraman B. A., Sury B. A note on the special unitary group of a division algebra. *Proceedings of the American Mathematical Society*, 2005, vol. 134, pp. 351–354. <https://doi.org/10.1090/s0002-9939-05-07985-2>
3. Sury B. On $SU(1, D) / [U(1, D), U(1, D)]$ for a quaternion division algebra D . *Archiv der Mathematik*, 2008, vol. 90, pp. 493–500. <https://doi.org/10.1007/s00013-008-2438-x>
4. Herstein I. N. *Noncommutative rings*. 1968. 211 p.
5. Yanchevskii V. I. Henselian division algebras and reduced unitary Whitehead groups for outer forms of anisotropic algebraic groups of the type A_n . *Sbornik: Mathematics*, 2022, vol. 213, no. 8, pp. 1096–1156. <https://doi.org/10.4213/sm9660e>
6. Prokopchuk A. V., Yanchevskii V. I. Non-cyclic unitary involutions of Henselian discretely valued division algebras. *Vestsi Natsyional'noi akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2014, no. 1, pp. 51–53 (in Russian).

Информация об авторе

Янчевский Вячеслав Иванович – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий отделом. Институт математики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 11, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yanch@im.bas-net.by.

Information about the author

Yanchevskii Vyacheslav I. – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department. Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus (11, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanch@im.bas-net.by.

ФИЗИКА
PHYSICS

UDC 539.12

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-18-27>

Received 07.09.2023

Поступило в редакцию 07.09.2023

Alina V. Ivashkevich¹, Viktor M. Red'kov¹, Artur M. Ishkhanyan²¹*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*²*Institute for Physical Research of the National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Ashtarak, Armenia***NON-RELATIVISTIC APPROXIMATION IN THE PAULI–FIERZ THEORY
FOR A SPIN 3/2 PARTICLE IN THE PRESENCE OF EXTERNAL FIELDS***(Communicated by Corresponding Member Dmitry S. Mogilevtsev)*

Abstract. In the paper, we examine the non-relativistic approximation in the relativistic system of equations in Cartesian coordinates for 16-component wave functions with transformation properties of the vector-bispinor under the Lorentz group. When performing the non-relativistic approximation, for separating large and small components in the complete wave function we apply the method of projective operators. Accordingly, the complete wave function is presented as a sum of three parts: the large part depends on 6 variables, and the small ones depend on 14 variables. We have found two linear constraints on large components and two constraints on the small ones. After performing the procedure of the non-relativistic approximation we have derived 6 equations with a needed non-relativistic structure, which include only 4 large components. It is proved that only 4 equations are independent, so we have arrived at the generalized Pauli-like equation for the 4-component wave function. The analysis of transformation properties of the non-relativistic wave function permits us to generalize the structure of the derived equation to an arbitrary curved 3-space.

Keywords: spin 3/2 particle, external electromagnetic field, Cartesian coordinates, nonrelativistic approximation, projective operators, curved 3-space, tetrad formalism

For citation. Ivashkevich A. V., Red'kov V. M., Ishkhanyan A. M. Non-relativistic approximation in the Pauli–Fierz theory for a spin 3/2 particle in the presence of external fields. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 18–27. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-18-27>

А. В. Ивашкевич¹, В. М. Редьков¹, А. М. Ишханян²¹*Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*²*Институт физических исследований Национальной академии наук Республики Армения, Аштарак, Армения***НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В ТЕОРИИ ПАУЛИ–ФИРЦА
ДЛЯ ЧАСТИЦЫ СО СПИНОМ 3/2 В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ***(Представлено членом-корреспондентом Д. С. Могилевцевым)*

Аннотация. Исследуется нерелятивистское приближение для релятивистской системы из 16 уравнений в декартовых координатах для волновой функции частицы со спином 3/2 с трансформационными свойствами вектор-биспинора относительно группы Лоренца. При осуществлении нерелятивистского приближения для выделения в волновой функции больших и малых составляющих используется метод проективных операторов. Соответственно полная волновая функция представляется в виде суммы трех частей: зависящей от 6 переменных большой составляющей и двух малых составляющих, зависящих в совокупности от 14 переменных. Найдены два линейных ограничения на 6 больших компонент, и 2 ограничения на 14 малых. После выполнения процедуры нерелятивистского приближения выведено 6 уравнений с нерелятивистской структурой относительно 4 больших компонент. Показано, что только 4 уравнения из 6 являются независимыми. В результате найдено уравнение паулиевского типа для 4-компонентной волновой функции. Найден явный вид трех 4-мерных матриц, представляющих спин частицы. Анализ трансформационных свойств нерелятивистской волновой функции позволяет обобщить структуру найденного уравнения на случай искривленного трехмерного пространства.

Ключевые слова: частица со спином 3/2, внешнее электромагнитное поле, декартовые координаты, нерелятивистское приближение, проективные операторы, тетрадный формализм, искривленное трехмерное пространство

Для цитирования. Ивашкевич, А. В. Нерелятивистское приближение в теории Паули–Фирца для частицы со спином 3/2 в присутствии внешних полей / А. В. Ивашкевич, В. М. Редьков, А. М. Ишханян // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 18–27. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-18-27>

Introduction. It is evident that non-relativistic equations are solved easier than relativistic ones. In the present paper we derive the non-relativistic equation for spin 3/2 particle in presence of external electromagnetic fields.

We start with the relativistic system of equations for 16-component wave functions with transformation properties of vector-bispinor under the Lorentz group [1–9]. When performing the non-relativistic approximation, for separating in the complete wave function big and small components we apply the method of projective operators. Correspondingly, the complete wave function is presented as a sum of three parts: the big Ψ_+ , depending on 6 variables, and the small Ψ_0 and Ψ_- , depending on 14 variables. There are found 2 linear constraints on big components, and 2 constraints on the small ones. The system of equations is presented in explicit form with the use of 20 new variables. After performing the procedure of the non-relativistic approximation we derive 6 equations with the needed non-relativistic structure, in which enter only 4 main primary big components. It is proved that only 4 equations are independent, so we arrive at the generalized Pauli-like equation for 4-component wave function.

Initial covariant equation. Let us start with the tetrad based form of the master equation for spin 3/2 particle [10–15]

$$\gamma^5 \varepsilon_k^{can} \gamma_c \left[i(D_a)_n{}^l - \frac{1}{2} M \gamma_a \delta_n{}^l \right] \Psi_l = 0, \quad (1)$$

where $M = mc / \hbar$ is a mass parameter, the presence of the multiplier is meaningful; the generalized derivative are determined by the formula

$$D_a = e_{(a)}^\alpha (\partial_\alpha + ieA_\alpha) + \frac{1}{2} (\sigma^{ps} \otimes I + I \otimes j^{ps}) \gamma_{[ps]a}.$$

With the use of six matrices $\varepsilon_k^{can} = (\mu^{[ca]})_k{}^n$, eq. (1) may be presented as follows

$$\gamma^5 (\mu^{[ca]})_k{}^n \gamma_c \left[i(D_a)_n{}^l - M \gamma_a \delta_n{}^l \right] \Psi_l = 0,$$

whence we derive the detailed form of eq. (1):

$$\begin{aligned} & (\gamma^1 \otimes \mu^{[01]} + \gamma^2 \otimes \mu^{[02]} + \gamma^3 \otimes \mu^{[03]}) D_0 \Psi + (\gamma^0 \otimes \mu^{[01]} + \gamma^2 \otimes \mu^{[12]} - \gamma^3 \otimes \mu^{[31]}) D_1 \Psi + \\ & + (\gamma^0 \otimes \mu^{[02]} + \gamma^3 \otimes \mu^{[23]} - \gamma^1 \otimes \mu^{[12]}) D_2 \Psi + (\gamma^0 \otimes \mu^{[03]} + \gamma^1 \otimes \mu^{[31]} - \gamma^2 \otimes \mu^{[23]}) D_3 \Psi + \\ & + iM \frac{1}{2} \{ s_{01} \otimes \mu^{[01]} + s_{02} \otimes \mu^{[02]} + s_{03} \otimes \mu^{[03]} + s_{23} \otimes \mu^{[23]} + \\ & + s_{31} \otimes \mu^{[31]} + s_{12} \otimes \mu^{[12]} \} \Psi = 0, \quad s_{ab} = \gamma_a \gamma_b - \gamma_b \gamma_a. \end{aligned}$$

The above equation may be presented shortly as follows

$$(\Gamma^0 D_0 + \Gamma^1 D_1 + \Gamma^2 D_2 + \Gamma^3 D_3 + iM \Gamma) \Psi = 0. \quad (2)$$

It is convenient to multiply eq. (2) by the matrix Γ^{-1} , so we get

$$(Y^0 D_0 + Y^1 D_1 + Y^2 D_2 + Y^3 D_3 + iM) \Psi = 0. \quad (3)$$

Nonrelativistic approximation. We restrict ourselves to Minkowski space-time model and Cartesian coordinate. The wave function may be presented in the matrix form

$$\Psi_{A(n)} = \begin{pmatrix} f_0 & f_1 & f_2 & f_3 \\ g_0 & g_1 & g_2 & g_3 \\ h_0 & h_1 & h_2 & h_3 \\ d_0 & d_1 & d_2 & d_3 \end{pmatrix}, \quad \Psi = \{f_0, g_0, h_0, d_0; f_1, g_1, h_1, d_1; f_2, g_2, h_2, d_2; f_3, g_3, h_3, d_3\};$$

we calculate the term

$$\Gamma^0\Psi = \gamma^1\Psi_{\tilde{\mu}}^{[01]} + \gamma^2\Psi_{\tilde{\mu}}^{[02]} + \gamma^3\Psi_{\tilde{\mu}}^{[03]} = \begin{pmatrix} 0 & id_3 + h_2 & d_3 - h_1 & -id_1 - d_2 \\ 0 & -d_2 - ih_3 & d_1 + h_3 & ih_1 - h_2 \\ 0 & -f_2 - ig_3 & f_1 - g_3 & ig_1 + g_2 \\ 0 & if_3 + g_2 & -f_3 - g_1 & f_2 - if_1 \end{pmatrix},$$

we derive its 16-dimensional representation, the same is done for all other matrices. We can readily prove that the minimal equation for the matrix for $Y^0 = Y_0$ is $Y_0^2(Y_0^2 - 1) = 0$. So, we can define three projective operators $P_0 = 1 - Y_0^2$, $P_1 = P_+ = +\frac{1}{2}Y_0^2(Y + 1)$, $P_2 = P_- = -\frac{1}{2}Y_0^2(Y - 1)$.

Presentation for three projective constituents is

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} f_0 \\ g_0 \\ h_0 \\ d_0 \\ (f_1 + if_2 - g_3)/3 \\ (f_3 + g_1 - ig_2)/3 \\ (-d_3 + h_1 + ih_2)/3 \\ (d_1 - id_2 + h_3)/3 \\ (-if_1 + f_2 + ig_3)/3 \\ i(f_3 + g_1 - ig_2)/3 \\ (i(d_3 - h_1) + h_2)/3 \\ i(d_1 - id_2 + h_3)/3 \\ (f_3 + g_1 - ig_2)/3 \\ (-f_1 - if_2 + g_3)/3 \\ (d_1 - id_2 + h_3)/3 \\ (d_3 - h_1 - ih_2)/3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ S_7 \\ S_8 \\ -iS_5 \\ iS_6 \\ -iS_7 \\ iS_8 \\ S_6 \\ -S_5 \\ S_8 \\ -S_7 \end{pmatrix}, \quad \Psi_+ = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ (d_3 + 2f_1 - if_2 + g_3 + 2h_1 - ih_2)/6 \\ (2d_1 + id_2 - f_3 + 2g_1 + ig_2 - h_3)/6 \\ (d_3 + 2f_1 - if_2 + g_3 + 2h_1 - ih_2)/6 \\ (2d_1 + id_2 - f_3 + 2g_1 + ig_2 - h_3)/6 \\ -i(d_3 - f_1 + 2if_2 + g_3 - h_1 + 2ih_2)/6 \\ -i(d_1 + 2id_2 + f_3 + g_1 + 2ig_2 + h_3)/6 \\ -i(d_3 - f_1 + 2if_2 + g_3 - h_1 + 2ih_2)/6 \\ -i(d_1 + 2id_2 + f_3 + g_1 + 2ig_2 + h_3)/6 \\ (-d_1 + id_2 + 2f_3 - g_1 + ig_2 + 2h_3)/6 \\ (2d_3 + f_1 + if_2 + 2g_3 + h_1 + ih_2)/6 \\ (-d_1 + id_2 + 2f_3 - g_1 + ig_2 + 2h_3)/6 \\ (2d_3 + f_1 + if_2 + 2g_3 + h_1 + ih_2)/6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ L_1 \\ L_2 \\ L_1 \\ L_2 \\ L_3 \\ L_4 \\ L_3 \\ L_4 \\ L_5 \\ L_6 \\ L_5 \\ L_6 \end{pmatrix},$$

$$\Psi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ (-d_3 + 2f_1 - if_2 + g_3 - 2h_1 + ih_2)/6 \\ (-2d_1 - id_2 - f_3 + 2g_1 + ig_2 + h_3)/6 \\ (d_3 - 2f_1 + if_2 - g_3 + 2h_1 - ih_2)/6 \\ (2d_1 + id_2 + f_3 - 2g_1 - ig_2 - h_3)/6 \\ i(d_3 + f_1 - 2if_2 - g_3 - h_1 + 2ih_2)/6 \\ i(d_1 + 2id_2 - f_3 - g_1 - 2ig_2 + h_3)/6 \\ -i(d_3 + f_1 - 2if_2 - g_3 - h_1 + 2ih_2)/6 \\ -i(d_1 + 2id_2 - f_3 - g_1 - 2ig_2 + h_3)/6 \\ (d_1 - id_2 + 2f_3 - g_1 + ig_2 - 2h_3)/6 \\ (-2d_3 + f_1 + if_2 + 2g_3 - h_1 - ih_2)/6 \\ (-d_1 + id_2 - 2f_3 + g_1 - ig_2 + 2h_3)/6 \\ (2d_3 - f_1 - if_2 - 2g_3 + h_1 + ih_2)/6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ P_1 \\ P_2 \\ -P_1 \\ -P_2 \\ P_3 \\ P_4 \\ -P_3 \\ -P_4 \\ P_5 \\ P_6 \\ -P_5 \\ -P_6 \end{pmatrix}.$$

We should consider the Ψ_+ as large, whereas Ψ_- and Ψ_0 should be considered as small; projective constituents consist of the following variables

$$\Psi_+, \{L_1, \dots, L_6\}; \quad \Psi_0, \{S_1, \dots, S_8\}; \quad \Psi_-, \{P_1, \dots, P_6\}.$$

Constraints on large and small components. Let us consider relations which define the big variable

$$\begin{aligned} L_1 &= \frac{1}{6}(d_3 + 2f_1 - if_2 + g_3 + 2h_1 - ih_2), \\ L_3 &= -\frac{1}{6}i(d_3 - f_1 + 2if_2 + g_3 - h_1 + 2ih_2), \\ L_6 &= \frac{1}{6}(2d_3 + f_1 + if_2 + 2g_3 + h_1 + ih_2), \end{aligned}$$

whence it follows the constraint $L_1 + iL_3 - L_6 = 0$; and

$$\begin{aligned} L_2 &= \frac{1}{6}(2d_1 + id_2 - f_3 + 2g_1 + ig_2 - h_3), \\ L_4 &= -\frac{1}{6}i(d_1 + 2id_2 + f_3 + g_1 + 2ig_2 + h_3), \\ L_5 &= \frac{1}{6}(-d_1 + id_2 + 2f_3 - g_1 + ig_2 + 2h_3), \end{aligned}$$

whence it follows $L_2 - iL_4 + L_5 = 0$. Therefore, there exist only 4 independent ones:

$$iL_3 = L_6 - L_1, \quad iL_4 = L_5 + L_2. \quad (4)$$

Now let us consider relations which determine the constituent Ψ_- . Combing the relevant rows, we derive two identities

$$(A) \quad P_1 + iP_3 - P_6 = 0, \quad (B) \quad P_2 - iP_4 + P_5 = 0;$$

they provide us with two constraints which will be used below. Now, let us consider relations which determine the sum of two small constituents

$$\Psi_0 + \Psi_- = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{l} S_5 + P_1 \\ S_6 + P_2 \\ S_7 - P_1 \\ S_8 - P_2 \\ iS_5 + P_3 \\ iS_6 + P_4 \\ iS_7 - P_3 \\ iS_8 - P_4 \\ S_6 + P_5 \\ -S_5 + P_6 \\ S_8 - P_5 \\ -S_7 - P_6 \end{array} \right| = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{l} +y_1 \\ +y_2 \\ +y_3 \\ +y_4 \\ +y_5 \\ +y_6 \\ +y_7 \\ +y_8 \\ +y_9 \\ +y_{10} \\ +y_{11} \\ +y_{12} \end{array} \right|.$$

From these relations we can derive

$$\begin{aligned} y_1 + y_3 &= S_5 + S_7, & y_2 + y_4 &= S_6 + S_8, & y_5 + y_7 &= i(S_5 + S_7), \\ y_6 + y_8 &= i(S_6 + S_8), & y_9 + y_{11} &= S_6 + S_8, & y_{10} + y_{12} &= -(S_5 + S_7); \end{aligned}$$

and

$$(y_1 + y_3) + (y_{10} + y_{12}) = 0, \quad (y_1 + y_3) + i(y_5 + y_7) = 0,$$

$$\begin{aligned}(y_2 + y_4) - (y_9 + y_{11}) &= 0, & (y_2 + y_4) + i(y_6 + y_8) &= 0; \\ S_5 - S_7 &= (y_1 - y_3) + i(y_5 - y_7) - (y_{10} - y_{12}), \\ 3(S_6 - S_8) &= (y_2 - y_4) - i(y_6 - y_8) + (y_9 - y_{11}).\end{aligned}$$

The study of the main system. Let us find 16 equations (3), using the presence of big and small variables, also taking into account the constrains (4). We omit their explicit form. Further we perform several steps in calculations: divide equations into 8 pairs; sum and subtract equations within each pair; when performing the non-relativistic approximation, we should take into account the separation of rest energy by the formal change

$$D_0 \Rightarrow (-iM + D_0);$$

also we should take into account the presence of small variables of different orders:

$$S_i \sim x, \quad y_s \sim x, \quad \frac{D_0}{M} \sim x^2, \quad \frac{D_j}{M} \sim x;$$

then we transform all equations to the new variables

$$\begin{aligned}y_1 + y_3 &= \frac{1}{2}Z_1, & y_1 - y_3 &= \frac{1}{2}Z_2, & y_2 + y_4 &= \frac{1}{2}Z_3, & y_2 - y_4 &= \frac{1}{2}Z_4, \\ y_5 + y_7 &= \frac{1}{2}Z_5, & y_5 - y_7 &= \frac{1}{2}Z_6, & y_6 + y_8 &= \frac{1}{2}Z_7, & y_6 - y_8 &= \frac{1}{2}Z_8, \\ y_9 + y_{11} &= \frac{1}{2}Z_9, & y_9 - y_{11} &= \frac{1}{2}Z_{10}, & y_{10} + y_{12} &= \frac{1}{2}Z_{11}, & y_{10} - y_{12} &= \frac{1}{2}Z_{12},\end{aligned}$$

the six constraints are valid, but only 4 are independent:

$$Z_{11} = -Z_1, \quad iZ_5 = -Z_1 (Z_{11} = iZ_5); \quad Z_9 = Z_3, \quad Z_7 = iZ_3 (Z_9 = -iZ_7).$$

After that we can express all independent small components through the large ones:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z_2 \\ Z_4 \\ Z_6 \\ Z_8 \\ Z_{10} \\ Z_{12} \end{pmatrix} = \frac{1}{M} \begin{pmatrix} 2iD_1L_1 + 2iD_3L_5 + 2D_2(L_6 - L_1) \\ 2iD_1L_2 + 2D_2(L_2 + L_5) + 2iD_3L_6 \\ -2iD_3L_1 - 2iD_1L_2 - 2D_2L_2 \\ -2iD_1L_1 + 2D_2L_1 + 2iD_3L_2 \\ -2D_1(L_2 + L_5) + 2iD_2(L_2 + L_5) + 2D_3(L_1 - L_6) \\ 2D_3(L_2 + L_5) + 2D_1(L_1 - L_6) + 2iD_2(L_1 - L_6) \\ -2iD_3L_5 - 2iD_1L_6 - 2D_2L_6 \\ -2iD_1L_5 + 2D_2L_5 + 2iD_3L_6 \end{pmatrix}$$

and then substitute these relations into the remaining equations.

In this way we arrive at 6 equations with non-relativistic structure, only 4 of 6 are independent. Thus we find four equations which contain only the 4 large components L_1, L_2, L_5, L_6 . These 4 independent equations are transformed to the new variables

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_5 \\ L_6 \end{pmatrix};$$

the final 4-component equation is presented in the form

$$iD_0\Psi = -\frac{1}{2M}\Delta\Psi + \frac{e}{3M}(S_1F_{23} + S_2F_{31} + S_3F_{12})\Psi;$$

where $D_0 = \partial_0 + ieA_0$, $\Delta = (\partial_1 + ieA_1)^2 + (\partial_2 + ieA_2)^2 + (\partial_3 + ieA_3)^2$. Three matrices S_i obey the $SU(2)$ algebra, they may be considered as the spin matrices. There exists a basis in which the matrix S_3 becomes diagonal:

$$\bar{S}_1 = \begin{vmatrix} 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ -3/2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -3/2 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \end{vmatrix}, \quad \bar{S}_2 = \begin{vmatrix} 0 & -i/2 & 0 & 0 \\ 3i/2 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -3i/2 \\ 0 & 0 & i/2 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\bar{S}_3 = \begin{vmatrix} -3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3/2 \end{vmatrix}.$$

Nonrelativistic approximation in curved 3-space. Nonrelativistic approximation (irrespective of the spin value of the particle; see in [10]) in space-times with the following metric

$$dS^2 = (dx^0)^2 + g_{ij}(x)dx^i dx^j, \quad e_{(a)\alpha}(x) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e_{(i)k}(x) \end{vmatrix}. \quad (5)$$

In such models expressions for connections become simpler [10]

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2} J^{ik} e_{(i)}^m (\nabla_0 e_{(k)m}), \quad \Gamma_l = \frac{1}{2} J^{ik} e_{(i)}^m (\nabla_l e_{(k)m}).$$

The contribution of J^{0k} vanishes; we apply the notation $J^{ik} = \sigma^{ik} \otimes I + I \otimes j^{ik}$. Let us derive a generally covariant nonrelativistic equation for the spin 3/2 particle in an arbitrary space with the structure (5).

To this end, we turn to transformation properties of the nonrelativistic wave function under rotation group

$$\Psi \sim \begin{vmatrix} \Phi_{1(0)} & \Phi_{1(1)} & \Phi_{1(2)} & \Phi_{1(3)} \\ \Phi_{2(0)} & \Phi_{2(1)} & \Phi_{2(2)} & \Phi_{2(3)} \\ \Phi_{1(0)} & F_{1(1)} & F_{1(2)} & F_{1(3)} \\ \Phi_{2(0)} & F_{2(1)} & F_{2(2)} & F_{2(3)} \end{vmatrix}, \quad \Psi_+ = \begin{vmatrix} 0 & L_1 & L_3 & L_5 \\ 0 & L_2 & L_4 & L_6 \\ 0 & L_1 & L_3 & L_5 \\ 0 & L_2 & L_4 & L_6 \end{vmatrix} = \quad (6)$$

$$= \begin{vmatrix} \Phi_{1(1)} & \Phi_{1(2)} & \Phi_{1(3)} \\ \Phi_{2(1)} & \Phi_{2(2)} & \Phi_{2(3)} \\ F_{1(1)} & F_{1(2)} & F_{1(3)} \\ F_{2(1)} & F_{2(2)} & F_{2(3)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Phi \\ F \end{vmatrix}, \quad \Phi' = (B \otimes O)\Phi, \quad F' = (B \otimes O)F,$$

where the matrices B and O describe 3-rotations for 2-spinors and 3-vectors. It suffices to follow only two first rows. Let us find expressions for generators related to formulas (6):

$$J_j = (i/2)\sigma_j \otimes I + I \otimes V_j, \quad j=1, 2, 3.$$

We readily find 6-dimensional representation for generators

$$\Phi = \begin{vmatrix} \Phi_{11} \\ \Phi_{12} \\ \Phi_{13} \\ \Phi_{21} \\ \Phi_{22} \\ \Phi_{23} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} L_1 \\ L_3 \\ L_5 \\ L_2 \\ L_4 \\ L_6 \end{vmatrix}, \quad J_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & i/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & i/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & i/2 \\ i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i/2 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & i/2 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix},$$

$$J_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad J_3 = \begin{vmatrix} i/2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i/2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -i/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i/2 \end{vmatrix}.$$

We find commutators

$$J_1J_2 - J_2J_1 = J_3 + K_3, \quad J_2J_3 - J_3J_2 = J_1 + K_1, \quad J_3J_1 - J_1J_3 = J_2 + K_2,$$

where

$$K_3 = \begin{vmatrix} -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i \end{vmatrix}, \quad K_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad K_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix};$$

also we find $K_3^2 = -I, K_2^2 = -I, K_1^2 = -I$, and

$$K_2K_3 + K_3K_2 = 0, \quad K_3K_1 + K_1K_3 = 0, \quad K_1K_2 + K_2K_1 = 0, \\ K_2K_3 = K_1, \quad K_3K_1 = K_2, \quad K_1K_2 = K_3.$$

The commutation relations

$$K_2K_3 - K_3K_2 = 2K_1, \quad K_3K_1 - K_1K_3 = 2K_2, \quad K_1K_2 - K_2K_1 = 2K_3$$

after transforming $S_i = \frac{1}{2}K_i$ take the form of the Lie algebra SO(3):

$$S_2S_3 - S_3S_2 = S_1, \quad S_3S_1 - S_1S_3 = S_2, \quad S_1S_2 - S_2S_1 = S_3. \quad (7)$$

Allowing for (7), we readily obtain the identity

$$(K_1D_1 + K_2D_2 + K_3D_3)^2 = -(D_1^2 + D_2^2 + D_3^2) + \\ + K_2K_3(D_2D_3 - D_3D_2) + K_3K_1(D_3D_1 - D_1D_3) + K_1K_2(D_1D_2 - D_2D_1),$$

whence it follows

$$\frac{1}{2M}(K_1D_1 + K_2D_2 + K_3D_3)^2 = -\frac{1}{2M}(D_1^2 + D_2^2 + D_3^2) + \frac{ie}{M}(F_{23}S_1 + F_{31}S_2 + F_{12}S_3), \quad (8)$$

which coincides with the structure of the nonrelativistic Hamiltonian in 6-dimensional form. We can prove that (8) indeed leads to the above nonrelativistic equation for the spin 3/2 particle.

To this end, let us start with the explicit form of equation (8), whence we obtain (let $ie / 2M = \mu$)

$$iD_0L_1 = -\frac{1}{2M}D^2L_1 + \mu F_{23}(-iL_2) + \mu F_{31}(-L_2) + \mu F_{12}(-iL_1), \\ iD_0L_3 = -\frac{1}{2M}D^2L_3 + \mu F_{23}(-iL_4) + \mu F_{31}(-L_4) + \mu F_{12}(-iL_3), \\ iD_0L_5 = -\frac{1}{2M}D^2L_5 + \mu F_{23}(-iL_6) + \mu F_{31}(-L_6) + \mu F_{12}(-iL_5), \\ iD_0L_2 = -\frac{1}{2M}D^2L_2 + \mu F_{23}(-iL_1) + \mu F_{31}(+L_1) + \mu F_{12}(+iL_2), \\ iD_0L_4 = -\frac{1}{2M}D^2L_4 + \mu F_{23}(-iL_3) + \mu F_{31}(+L_3) + \mu F_{12}(+iL_4), \\ iD_0L_6 = -\frac{1}{2M}D^2L_6 + \mu F_{23}(-iL_5) + \mu F_{31}(+L_5) + \mu F_{12}(+iL_6).$$

Let us take into account two constraints $L_3 = (iL_1 - iL_6), L_4 = (-iL_2 - iL_5)$. This leads to

$$iD_0L_1 = -\frac{1}{2M}D^2L_1 + \mu F_{23}(-iL_2) + \mu F_{31}(-L_2) + \mu F_{12}(-iL_1), \\ iD_0(L_1 - L_6) = -\frac{1}{2M}D^2(L_1 - L_6) + \mu F_{23}(iL_2 + iL_5) + \mu F_{31}(L_2 + L_5) + \mu F_{12}(-iL_1 + iL_6),$$

$$iD_0L_5 = -\frac{1}{2M}D^2L_5 + \mu F_{23}(-iL_6) + \mu F_{31}(-L_6) + \mu F_{12}(-iL_5),$$

$$iD_0L_2 = -\frac{1}{2M}D^2L_2 + \mu F_{23}(-iL_1) + \mu F_{31}(+L_1) + \mu F_{12}(+iL_2),$$

$$iD_0(L_2 + L_5) = -\frac{1}{2M}D^2(L_2 + L_5) + \mu F_{23}(iL_1 - iL_6) + \mu F_{31}(+iL_3) + \mu F_{12}(iL_2 + iL_5),$$

$$iD_0L_6 = -\frac{1}{2M}D^2L_6 + \mu F_{23}(-iL_5) + \mu F_{31}(+L_5) + \mu F_{12}(+iL_6).$$

Let us divide these equations into two groups. Equations from the first group

$$iD_0L_1 = -\frac{1}{2M}D^2L_1 + \mu F_{23}(-iL_2) + \mu F_{31}(-L_2) + \mu F_{12}(-iL_1),$$

$$iD_0(L_1 - L_6) = -\frac{1}{2M}D^2(L_1 - L_6) + \mu F_{23}(iL_2 + iL_5) + \mu F_{31}(L_2 + L_5) + \mu F_{12}(-iL_1 + iL_6),$$

$$iD_0L_6 = -\frac{1}{2M}D^2L_6 + \mu F_{23}(-iL_5) + \mu F_{31}(+L_5) + \mu F_{12}(+iL_6)$$

we combine so that to get in the left side the variables $L_1 + L_6, 2L_1 - L_6, 2L_6 - L_1$. This results in

$$iD_0(L_1 + L_6) = -\frac{1}{2M}D^2(L_1 + L_6) + \mu F_{23}(-iL_2 - iL_5) + \mu F_{31}(-L_2 + L_5) + \mu F_{12}(-iL_1 + iL_6),$$

$$iD_0(2L_1 - L_6) = -\frac{1}{2M}D^2(2L_1 - L_6) + \mu F_{23}(-2iL_2 + iL_5) + \mu F_{31}(-2L_2 - L_5) + \mu F_{12}(-2iL_1 - iL_6),$$

$$iD_0(2L_6 - L_1) = -\frac{1}{2M}D^2(2L_6 - L_1) + \mu F_{23}(-2iL_5 + iL_2) + \mu F_{31}(2L_5 + L_2) + \mu F_{12}(2iL_6 + iL_1).$$

We can verify that the third equation is equal to the difference between the first and the second ones. Therefore, the third equation may be removed.

Equations from the second group may be studied in the same way: also there exist only two independent equations. Thus, we have only 4 independent equations

$$iD_0(L_1 + L_6) = -\frac{1}{2M}D^2(L_1 + L_6) + \mu F_{23}(-iL_2 - iL_5) + \mu F_{31}(-L_2 + L_5) + \mu F_{12}(-iL_1 + iL_6),$$

$$iD_0(L_2 - L_5) = -\frac{1}{2M}D^2(L_2 - L_5) + \mu F_{23}(-iL_1 + iL_6) + \mu F_{31}(L_1 + L_6) + \mu F_{12}(iL_2 + iL_5),$$

$$iD_0(2L_1 - L_6) = -\frac{1}{2M}D^2(2L_1 - L_6) + \mu F_{23}(-2iL_2 + iL_5) + \mu F_{31}(-2L_2 - L_5) + \mu F_{12}(-2iL_1 - iL_6),$$

$$iD_0(2L_2 + L_5) = -\frac{1}{2M}D^2(2L_2 + L_5) + \mu F_{23}(-2iL_1 - iL_6) + \mu F_{31}(2L_1 - L_6) + \mu F_{12}(2iL_2 - iL_5).$$

Let us introduce the new 4-component wave function

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_5 \\ L_6 \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} L_1 &= \frac{1}{3}\Psi_1 + \frac{1}{3}\Psi_3, & L_2 &= \frac{1}{3}\Psi_2 + \frac{1}{3}\Psi_4, \\ L_5 &= \frac{1}{3}\Psi_4 - \frac{2}{3}\Psi_2, & L_6 &= \frac{2}{3}\Psi_1 - \frac{1}{3}\Psi_3. \end{aligned}$$

Then the above system takes on the form

$$\begin{aligned}
iD_0\Psi_1 &= -\frac{1}{2M}\Delta\Psi_1 + \frac{ie}{M}\left(\frac{1}{6}iF_{23}(\Psi_2 - 2\Psi_4) - \frac{1}{2}F_{31}\Psi_2 + \frac{1}{6}iF_{12}(\Psi_1 - 2\Psi_3)\right), \\
iMD_0\Psi_2 &= -\frac{1}{2M}\Delta\Psi_2 + \frac{ie}{M}\left(\frac{1}{6}iF_{23}(\Psi_1 - 2\Psi_3) + \frac{1}{2}F_{31}\Psi_1 - \frac{1}{6}iF_{12}(\Psi_2 - 2\Psi_4)\right), \\
iD_0\Psi_3 &= -\frac{1}{2M}\Delta\Psi_3 + \frac{ie}{M}\left(\frac{1}{6}iF_{23}(\Psi_4 - 2\Psi_2) + \frac{1}{6}F_{31}(\Psi_4 - 2\Psi_2) - \frac{1}{2}iF_{12}\Psi_3\right), \\
iMD_0\Psi_4 &= -\frac{1}{2}\Delta\Psi_4 + ie\left(-\frac{1}{6}iF_{23}(2\Psi_1 - \Psi_3) + \frac{1}{6}F_{31}(2\Psi_1 - \Psi_3) + \frac{1}{2}iF_{12}\Psi_4\right).
\end{aligned} \tag{9}$$

The system (9) may be presented in the matrix form

$$iD_0\Psi = -\frac{1}{2M}\Delta\Psi + \frac{ie}{3M}(F_{23}S_1 + F_{31}S_2 + F_{12}S_3)\Psi,$$

$$S_1 = \frac{i}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_2 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & -3 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & -1 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_3 = \frac{i}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{vmatrix}.$$

The last matrices obey the commutation rule $S_1S_2 - S_2S_1 = S_3$, and so on; therefore, they may be considered as the components of the spin operator. We can readily find a transformation which makes the matrix S_3 diagonal

$$S_3\Psi = \sigma\Psi, \quad \bar{\Psi} = S\Psi, \quad S^{-1}\bar{\Psi} = \Psi, \quad SS_3S^{-1} = \bar{S}_3.$$

The needed transformation is

$$S = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad S^{-1} = \begin{vmatrix} 0 & -1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

In this new representation we have the following spin components

$$\bar{S}_1 = \begin{vmatrix} 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ -3/2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -3/2 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \end{vmatrix}, \quad \bar{S}_2 = \begin{vmatrix} 0 & -i/2 & 0 & 0 \\ 3i/2 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -3i/2 \\ 0 & 0 & i/2 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\bar{S}_3 = \begin{vmatrix} -3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3/2 \end{vmatrix}.$$

Now we can easily generalize the above nonrelativistic equation to the generally covariant form. The structure of that equation should be as follows (we start with the 6-dimensional form)

$$iD_0\Psi_6 = \frac{1}{2M} \left[K^j(x) \left(\frac{\partial}{\partial x^j} + \Gamma_j(x) + ieA_j(x) \right) \right]^2 \Psi_6,$$

$$K^j(x) = K_i e_{(i)}^j(x), \quad \Gamma_j(x) = \frac{1}{2} J^{kl} e_{(k)}^n(x) \nabla_j e_{(l)n}(x),$$

where the generalized derivative are determined by the formulas

$$D_0(x) = \partial_0 + ieA_0(x) + \frac{1}{2}(\sigma^{ps} \otimes I + I \otimes j^{ps})\gamma_{[ps]0}(x),$$

$$D_k(x) = e_{(k)}^j(x)(\partial_j + ieA_j(x)) + \frac{1}{2}(\sigma^{ps} \otimes I + I \otimes j^{ps})\gamma_{[ps]k}(x), \quad k = 1, 2, 3. \quad (10)$$

The definition of the 6 large components remains the same. As well as two linear constraints preserve their form. All algebraic transformations proving existence of only 4 independent equations also are the same. The difference consists only in the new and more complicated expressions for generalized derivatives. Correspondingly, we obtain the generalized equation

$$iD_0(x)\Psi = -\frac{1}{2M}(D_1^2(x) + D_2^2(x) + D_3^2(x))\Psi + \frac{1}{2M}(D_{[23]}S_1 + D_{[31]}S_2 + D_{[12]}S_3)\Psi, \quad (11)$$

where the commutators $D_{[kl]} = D_k(x)D_l(x) - D_l(x)D_k(x)$ are used.

Conclusion. The structure of the generalized Pauli-like equation (11) indicates that due to the presence of the covariant derivatives (10) the final explicit form of equation (11) will include in addition to electromagnetic interaction also the geometrical interaction term through the Ricci tensor,

Acknowledgments. The work was carried out with financial support from the Armenian Science Committee (grant no. 21AG-1C064 and 21SC-BRFFR-1C021) and the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project Ф21Арм-022).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Армении (гранты № 21AG-1C064 и 21SC-BRFFR-1C021) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф21Арм-022).

References

1. Pauli W., Fierz M. Über relativistische Feldgleichungen von Teilchen mit beliebigem Spin im elektromagnetischen Feld. *Helvetica Physica Acta*, 1939, bd. 12, ss. 297–300 (in German).
2. Fierz M., Pauli W. On relativistic wave equations for particles of arbitrary spin in an electromagnetic field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1939, vol. 173, no. 953, pp. 211–232. <https://doi.org/10.1098/rspa.1939.0140>
3. Rarita W., Schwinger J. On a theory of particles with half-integral spin. *Physical Review*, 1941, vol. 60, no. 1, pp. 61–64. <https://doi.org/10.1103/physrev.60.61>
4. Ginzburg V. L. To the theory of particles of spin 3/2. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1942, vol. 12, pp. 425–442 (in Russian).
5. Gelfand I. M., Yaglom A. M. General relativistically invariant equations and infinite-dimensional representations of the Lorentz group. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1948, vol. 18, no. 8, pp. 703–733 (in Russian).
6. Fradkin E. S. To the theory of particles with higher spins. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1950, vol. 20, no. 1, pp. 27–38 (in Russian).
7. Fedorov F. I. Generalized relativistic wave equations. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*, 1952, vol. 82, no. 1, pp. 37–40 (in Russian).
8. 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)
9. 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>
10. Red'kov V. M. *Particle fields in the Riemann space and the Lorentz group*. Minsk, 2009. 486 p. (in Russian).
11. Pletyukhov V. A., Red'kov V. M., Strazhev V. I. *Relativistic wave equations and internal degrees of freedom*. Minsk, 2015. 328 p. (in Russian).
12. Kisel V. V., Ovsyuk E. M., Beko O. V., Voynova Ya. A., Balan V., Red'kov V. M. *Elementary particles with internal structure in external fields. Vol. I. General theory*. New York, 2018. 402 p.; *Vol. II. Physical problems*. New York, 2018. 404 p.
13. Kisel V. V., Ovsyuk E. M., Ivashkevich A. V., Red'kov V. M. Fradkin Equation for a Spin 3/2 Particle in Presence of External Electromagnetic and Gravitational Fields. *Ukrainian Journal of Physics*, 2019, vol. 64, no. 12, pp. 1112–1117. <https://doi.org/10.15407/ujpe64.12.1112>
14. 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 Natsyanal'noi akademii navuk Belarusi. Seriya 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>
15. 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. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-282-290>

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.

Ред'ков 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@dragon.bas-net.by.

Ишкхьян Артур Михайлович – член-корреспондент Национальной академии наук Республики Армения, д-р физ.-мат. наук, профессор. Институт физических исследований Национальной академии наук Республики Армения (Гитаван, 15/2, Аштарак, 0203, Армения). E-mail: aishkhanyan@gmail.com.

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.

Red'kov Viktor M. – D. Sc. (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@dragon.bas-net.by.

Ishkhanyan Artur M. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Institute for Physical Research of the National Academy of Sciences of Republic of Armenia (15/2 Gita-van, Ashtarak, 0203, Armenia). E-mail: aishkhanyan@gmail.com.

ХИМИЯ
CHEMISTRYUDC 547.92:57.085.23
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-28-35>Received 19.04.2023
Поступило в редакцию 19.04.2023**Alesia V. Panibrat, Alina R. Tryfanava, Aleh P. Savachka, Raisa P. Litvinovskaya,
Natalia M. Chashchina, Corresponding Member Vladimir N. Zhabinskii,
Academician Vladimir A. Khrpach***Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***EFFECT OF BRASSINOSTEROID ESTERS WITH SALICYLIC, SUCCINIC,
AND INDOLYLACETIC ACIDS ON THE TUMOR CELL GROWTH**

Abstract. The aim of this work is to study the effect of new derivatives of brassinosteroids – their esters with salicylic, succinic, and indolylacetic acids on the growth of tumor cells, on their distribution by cell cycle phases and determination of the type of cell death. It was shown that the activity of the new synthesized compounds differed significantly depending on the substitution nature in the steroid nucleus, amounting to $<10 \mu\text{M}$ in the case of epibrassinolide and epicastasterone salicylates, simultaneously causing the cycle arrest in the G0/G1 phase, a mitochondrial potential decrease, and apoptosis of tumor cells. The results obtained indicate the high activity of salicylates, which effectively suppress the growth of the all studied types of tumors, and the prospects of finding new antitumor agents in this series of compounds.

Keywords: brassinosteroids, biogenic acid esters, tumor cell viability, cell cycle, apoptosis

For citation. Panibrat A. V., Tryfanava A. R., Savachka A. P., Litvinovskaya R. P., Chashchina N. M., Zhabinskii V. N., Khrpach V. A. Effect of brassinosteroid esters with salicylic, succinic, and indolylacetic acids on the tumor cell growth. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 28–35. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-28-35>

**О. В. Панибрат, А. Р. Трифонова, О. П. Савочка, Р. П. Литвиновская, Н. М. Чащина,
член-корреспондент В. Н. Жабинский, академик В. А. Хрипач***Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ВЛИЯНИЕ ЭФИРОВ БРАССИНОСТЕРОИДОВ С САЛИЦИЛОВОЙ, ЯНТАРНОЙ
И ИНДОЛИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ НА РОСТ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК**

Аннотация. Работа проведена с целью изучения влияния новых производных brassinosteroidов – сложных эфиров с салициловой, янтарной и индолилуксусной кислотой, на рост опухолевых клеток, на распределение их по фазам клеточного цикла и определение типа клеточной гибели. Показано, что активность синтезированных новых соединений существенно различается в зависимости от характера замещения в стероидном ядре, составляя в случае салицилатов эпибрассинолида и эпикастастерона величину $IC_{50} < 10 \mu\text{M}$, одновременно вызывая остановку клеточного цикла в фазе G0/G1, снижение митохондриального потенциала и апоптоз опухолевых клеток. Полученные результаты свидетельствуют о высокой активности салицилатов, эффективно подавляющих рост всех изученных видов опухолей, и перспективности поиска новых противоопухолевых агентов в этом ряду соединений.

Ключевые слова: brassinosteroidы, эфиры биогенных кислот, жизнеспособность опухолевых клеток, клеточный цикл, апоптоз

Для цитирования. Влияние эфиров brassinosteroidов с салициловой, янтарной и индолилуксусной кислотой на рост опухолевых клеток / О. В. Панибрат [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 28–35. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-28-35>

Introduction. Brassinosteroids (BS) are plant steroid hormones that play an important regulatory role in various physiological processes, including growth, differentiation, elongation of roots and stems of plants, disease resistance, stress tolerance, and aging. This group of plant steroids includes more than

70 compounds ubiquitous in the plant kingdom [1]. Of all plant hormones, they are the most similar in structure to animal steroid hormones and, like their animal counterparts, BS regulate the expression of numerous genes, affect the activity of complex metabolic pathways, and participate in the regulation of protein and nucleic acid metabolism. Since the discovery in 1979 of the first representative of this class, brassinolide, the effects of BS and their metabolites in plant organisms have been widely studied. These effects include their influence on the balance of classical phytohormones (auxins, cytokinins, gibberellins, abscisic acid, and ethylene), as well as the additive effect or synergism of their action. At the same time, the synergistic effect was observed not only for a mechanical mixture of classical phytohormones and BS, but also for their synthetic conjugates (Fig. 1). In a number of cases, esters of highly active natural brassinosteroids, epibrassinolide (**1**) and epicastasterone (**2**), and biogenic carboxylic acids – salicylic, succinic and indolylacetic acids were superior in activity to individual ester components, i.e. BS and acid [2–4].

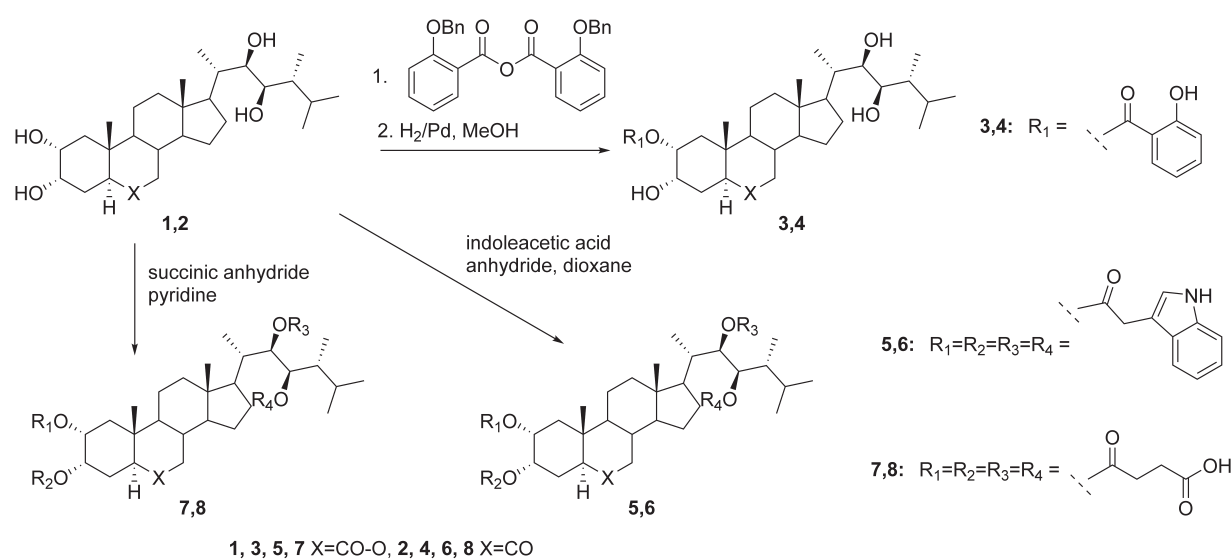


Fig. 1. Synthesis of esters of epibrassinolide (**1**) and epicastasterone (**2**) with succinic, indolylacetic and salicylic acid

In recent years, some potential medical applications of BS have been discovered: antiviral, antitumor, wound healing, immunomodulatory, etc. [5]. It has been shown that natural brassinosteroids and their analogues can inhibit the growth of tumor cells in the micromolar concentration range by increasing the proportion of cells in the G0/G1 phase and decreasing the proportion of cells in the S-phase of the cell cycle. Moreover, hormone-dependent lines turned out to be more sensitive to the action of BS. At the same time, natural brassinosteroids did not affect the growth of normal mammalian cells [6]. In this regard, it seemed interesting to study the effect of BS derivatives containing a phytohormone fragment in their structure as an additional pharmacophore on the development of tumor cells. The success of this direction, in our opinion, can lead to the creation of antitumor agents that selectively affect pathology and do not affect healthy cells. In the present work, we evaluated the effect of previously synthesized conjugates **3–8** (Fig. 1) on the division of tumor cells from tumors of various origins.

Experimental. The test substances epibrassinolide (EB) (**1**), epicastasterone (EC) (**2**), EB monosalicylate (**3**), EC monosalicylate (**4**), EB tetraindolyl acetate (**5**), EC tetraindolyl acetate (**6**), EB tetrasuccinate (**7**), and EC tetrasuccinate (**8**) were synthesized in the Laboratory of Steroid Chemistry of the Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus according to published procedures [2–4]. Salicylic, succinic and indolylacetic acids were purchased from Fluka.

Cultivation of cell culture. To assess the effect of BS esters, the tumor lines A549 (lung carcinoma), MCF-7 (breast adenocarcinoma), Caco-2 (colon cancer), K562 (chronic myelogenous leukemia), HL-60 (acute myelocytic leukemia) obtained from the Russian collection of cell cultures of the Institute of Cytology, Russian Academy of Sciences were used. Human dermal fibroblasts (HDF) were purchased from

the Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. A549, MCF-7, Caco-2 cell lines and HDF were cultured in high glucose Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) (Sigma, USA) and 10 % Fetal Bovine Serum (FBS) (HyClone, USA), 100 units/mL penicillin, 100 µg/mL streptomycin, and amphotericin B (25 µg/mL) (Sigma, USA) at 37 °C, 95 % humidity, 5 % CO₂. K562 and HL-60 cells were cultured in RPMI 1640 medium (Sigma, USA), 10 % FBS (HyClone, USA), 100 units/ml penicillin, 100 µg/ml streptomycin, and amphotericin B (25 µg/ml) (Sigma, USA) at 37 °C 95 % humidity and 5 % CO₂. Cell cultures were maintained at the logarithmic growth stage by routine subculture twice a week.

Characterization of the cytotoxicity of the studied compounds. In the work, compounds were tested at concentrations of 0.1, 1.0, 10.0, and 50.0 µM. The resazurin test was used for analysis [7]. The principle of this method is based on the ability of the mitochondria of living cells in the process of aerobic respiration to reduce the compound resazurin to resorufin, which can fluoresce. The amount of resorufin formed in the cells is directly proportional to the number of living cells present.

Cells were seeded in a 96-well plate at a quantity of 10⁴ cells/well (K562, HL-60) and 5 · 10³ cells/well (A549, MCF-7, Caco-2, HDF) in 100 µl of medium and test substances were added at concentrations of 0.1, 1.0, 10.0, 50.0 µM. The initial concentration of the compounds was 20 mM in DMSO. 0.25 % DMSO was added to the control. Compounds were diluted to final concentrations sequentially with incubation medium. After 72 h of culturing cells with test compounds under standard conditions, 20 µl of resazurin at a concentration of 250 µM was added to each well of a 96-well plate. After 3 h exposure at 37 °C and 5 % CO₂, cells were reduced from blue resazurin to pink resorufin. The amount of reduced product was measured by fluorescence intensity at an excitation wavelength of 530 nm and an emission wavelength of 590 nm on a Tecan Infinite M200 plate analyzer. Cell viability in the presence of the test compound was calculated using the formula:

$$\text{Viability, \%} = \frac{\text{FL test wells} - \text{Background}}{\text{FL control wells} - \text{Background}} 100 \%,$$

where FL is fluorescence.

The test compound concentration that causes 50 % inhibition of cell viability (IC₅₀) was calculated graphically from a dose-dependent curve in MS Excel. All experiments were carried out in triplicate, significance $p < 0.05$. Data processing was carried out using the Microsoft Excel program.

Cell cycle assay. MCF-7 cells were seeded at a quantity of 3 · 10⁵ cells/well of a 6-well plate. After 24 hours, BS salicylates (**3** and **4**) were added to the nutrient medium at concentrations of 5 and 10 µM and incubated for 24 hours. Then the cells were detached with 0.25 % trypsin-EDTA solution, washed with phosphate buffer pH = 7.4, and fixed with 70 % ethanol cooled to –20 °C. After 24 hours of fixation at –20 °C, the cells were washed from ethanol, then RNase 100 µg/mL was added and cells were stained with 50 µg/mL PI (propidium iodide) for 40 min in the dark at room temperature [8]. Measurement was performed using a Beckman Coulter FC500 flow cytometer. Data analysis was performed using Kaluza 2.0 Software.

Determination of the mitochondrial potential of cells. MCF-7 cells were seeded in a 96-well plate at a quantity of 5 · 10³ cells/well in 100 µl of medium and test substances were added at concentrations of 0.1, 1.0, 10.0, 50.0 µM. The initial concentration of the compounds was 20 mM in DMSO. 0.25 % DMSO was added to the control. Compounds were diluted to final concentrations sequentially with incubation medium. After 24 and 48 h of culturing cells with test compounds under standard conditions, the incubation medium was removed, the cells were washed with phosphate buffer, and then 100 µl of a solution of 3,3'-dihexyloxacarbocyanine iodide (DiOC₆(3)) in concentration 0.5 µM was added [9]. After 30 min exposure at 37 °C and 5 % CO₂, the fluorescence of DiOC₆(3) bound to the mitochondrial membrane was measured at an excitation wavelength of 485 nm and an emission wavelength of 515 nm on a Tecan Infinite M200 plate analyzer.

Determination of the type of cell death. MCF-7 cells were seeded at a quantity of 3 · 10⁵ cells per well of a 6-well plate. After 24 hours, BS salicylates (**3** and **4**) were added to the nutrient medium at

concentrations of 5 and 10 μM and incubated for 24 hours. Then the cells were detached with 0.25 % trypsin-EDTA solution, washed with phosphate buffer with $\text{pH} = 7.4$. Cells were stained for the differential determination of apoptosis-necrosis according to the protocol for the Annexin V-FITC Kit (Beckman Coulter, USA) for 30 min in the dark at room temperature [10]. Measurement was performed using a Beckman Coulter FC500 flow cytometer. Data analysis was performed using Kaluza 2.0 Software.

Results and Discussion. The results presented in Table show that only brassinosteroid monoesters with salicylic acid **3** and **4** inhibited the growth of all cell lines at low IC_{50} values ($<10 \mu\text{M}$) equal to or lower than the IC_{50} values of the widely used universal chemotherapeutic agents cisplatin (Table), 5-FU, etoposide [11; 12]. The IC_{50} values of salicylates of epibrassinolide and epicasterone did not differ from each other, and there were no significant differences in the suppression of the growth of tumor cells isolated from different types of tumors, i. e. there was no specific action. The only line that proved to be more resistant to the action of compounds **3** and **4** were K562 chronic leukemia cells, which may be due to their increased expression of the BCR/ABL gene, which determines their resistance to apoptosis [13].

IC_{50} , μM of test compounds in relation to tumor cell viability

Compound	Cell line					
	A549	MCF-7	Caco-2	K562	HL-60	Human dermal fibroblasts
1	>50	>50	>50	>50	>50	>50
2	>50	>50	>50	>50	>50	>50
3	3.82 ± 0.31	3.06 ± 0.28	3.62 ± 0.25	7.21 ± 1.03	4.76 ± 0.24	4.94 ± 1.36
4	4.03 ± 0.52	3.04 ± 0.49	3.40 ± 0.64	8.29 ± 0.89	4.70 ± 0.45	7.88 ± 1.98
5	>50	>50	>50	>50	>50	–
6	>50	>50	>50	>50	>50	–
7	>50	>50	>50	>50	>50	–
8	>50	>50	>50	>50	>50	–
Cisplatin	–	22.08 ± 1.06	17.95 ± 0.87	–	–	–
Salicylic acid	>50	>50	>50	>50	>50	>50
Succinic acid	>50	>50	>50	>50	>50	–
Indolyacetic acid	>50	>50	>50	>50	>50	–
EB + salicylic acid mixture (1 mol: 1 mol)	>50	>50	–	–	–	–

The starting natural compounds **1** and **2** did not show such an effect. Previous work has shown that their IC_{50} is in the range of 50–100 μM [6]. Salicylic acid also did not affect the viability of tumor cells. Previously, the antitumor effect of salicylic acid and its metabolites on the growth of the HCT-116 tumor cell line was shown, however, at much higher concentrations from 0.5 to 10 mM [14]. Tetraesters of epibrassinolide and epicasterone with succinic and indolyacetic acids did not affect the growth of the analyzed tumor cell lines. Experiments on normal dermal fibroblasts showed that IC_{50} of compounds **3** and **4** were slightly higher than those for tumor cells, but also less than 10 μM .

After discovering the effects of salicylates described above, we checked whether a mixture of 1 mol of salicylic acid and 1 mol of EB had a similar effect. It was shown that the mixture of individual components did not affect the growth of the A549 and MCF-7 lines, which indicates the significance of the effect of the chemical structure of compounds **3** and **4**, rather than its individual components. Perhaps the permeability of these compounds through the membrane increases, or this chemical structure has a high affinity for the active center of some enzymes and act as inhibitors of their activity.

In an experiment to establish the effect of compounds **3** and **4** on the cell cycle of the MCF-7 line, it was found that both compounds inhibit it in the S phase and cause cells to accumulate in the G₀/G₁ phase (Fig. 2), thereby stopping DNA duplication and cell division.

Thus, conjugates **3** and **4** have a pronounced cytostatic effect against the MCF-7 line. These results may indirectly indicate the possibility of compounds **3** and **4** to act as inhibitors of cyclin-dependent kinases (CDKs), which are key enzymes involved in the control of cell transition from one phase to another [15].

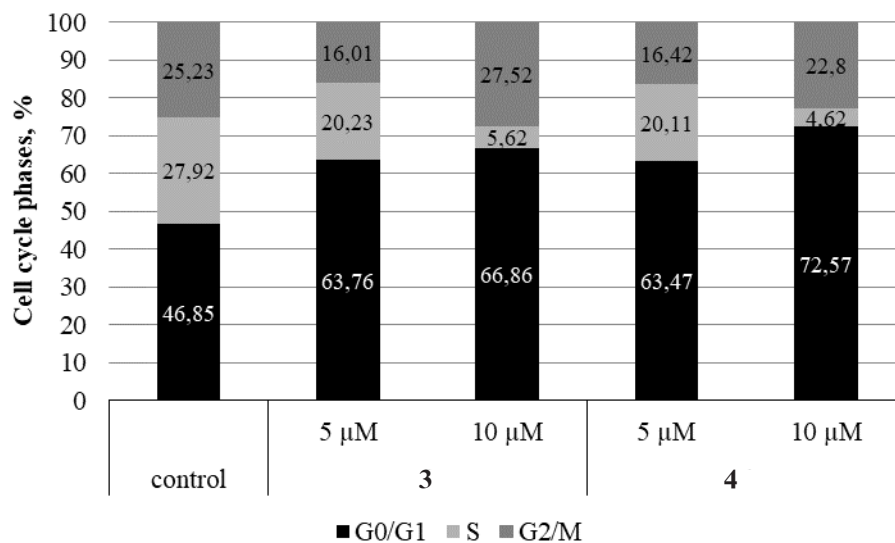


Fig. 2. Distribution of MCF-7 cells by phases of the cell cycle under the action of compounds **3** and **4** within 24 hours

In addition, dose-dependent inhibition of cellular respiration was observed under the action of the studied compounds **3** and **4** (Fig. 3), which was revealed using a positively charged fluorescent label 3,3'-dihexyloxycarbocyanine iodide (DiOC₆(3)) capable of specifically binding at low concentrations to negatively charged mitochondrial membrane. The higher the concentration of active compounds and the exposure time, the higher the inhibitory effect. One can see that already after 48 hours, when exposed to a concentration of 10 μM of the studied compounds, almost complete inhibition of the mitochondrial potential of MCF-7 cells occurs, which correlates with the data on the inhibition of their viability.

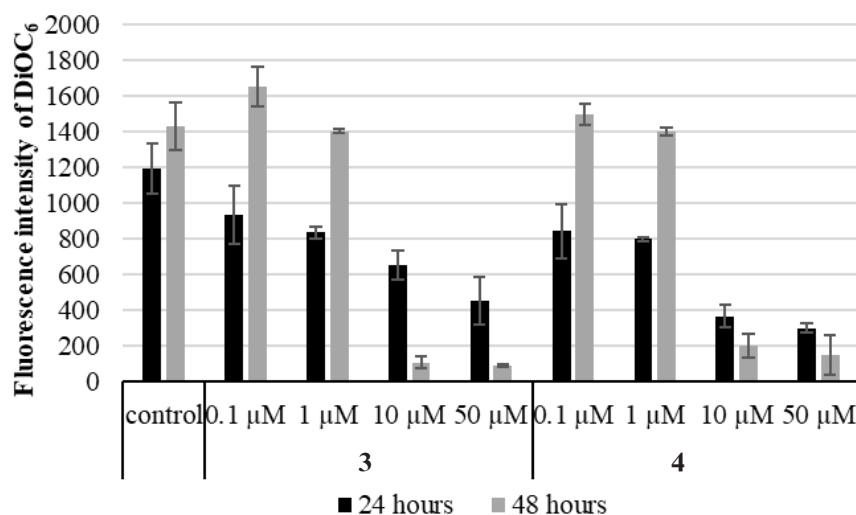


Fig. 3. Changes in the potential of the mitochondrial membrane under the influence of test substances **3** and **4** in MCF-7 cells after 24 and 48 hours

To determine the type of cell death, double staining was carried out with fluorescent dyes Annexin V (during apoptosis, it binds to phosphatidylserine on the outer cell membrane) and PI (stains the DNA of cells only with a broken membrane integrity, which is a sign of necrosis). With an increase in the concentration of the studied compounds, the number of dead cells increases, and all of them pass through early (B4 quadrant) and then late apoptosis (B2 quadrant) (Fig. 4). These data confirm the cytostatic effect of compounds **3** and **4** on MCF-7 cells.

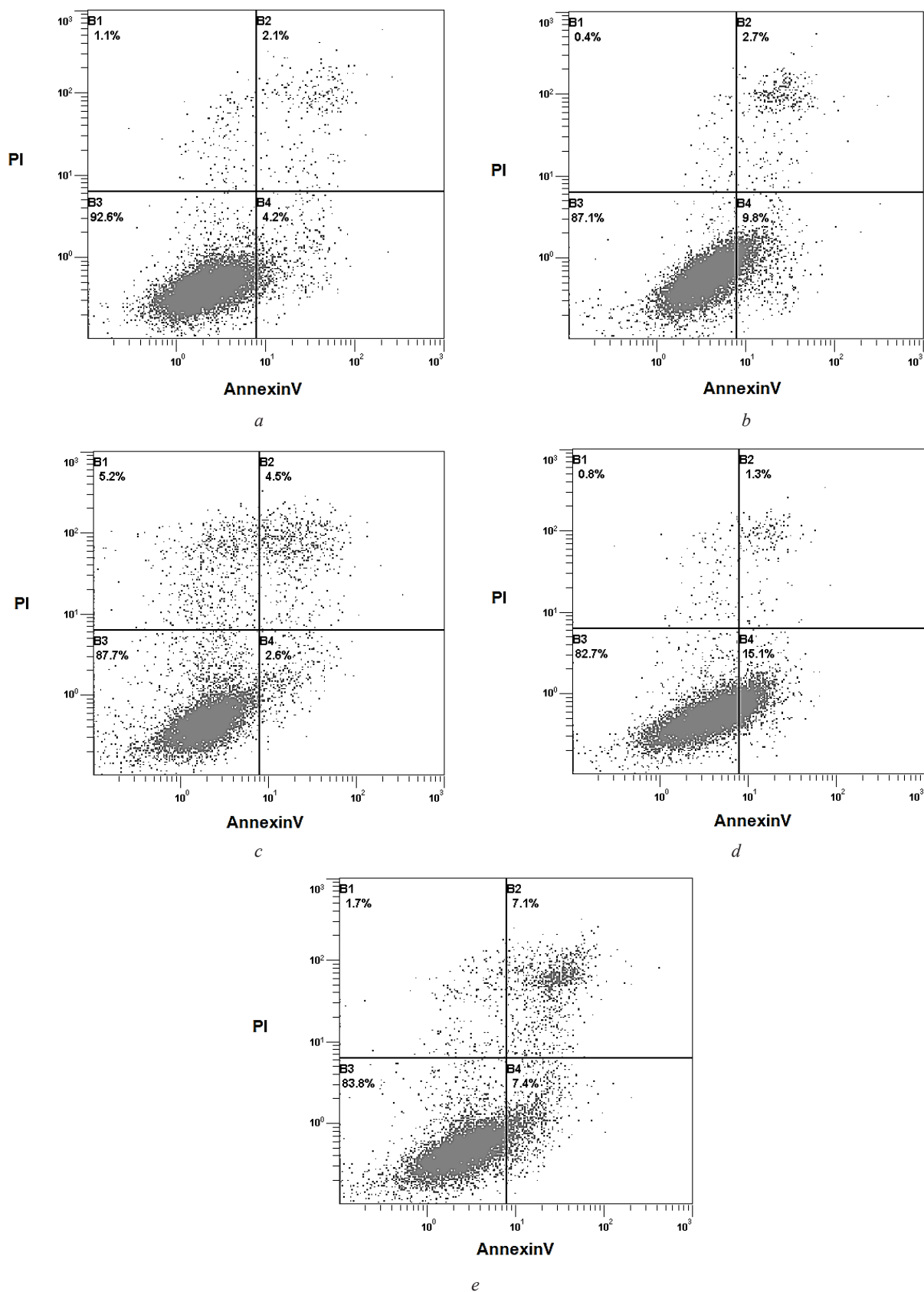


Fig. 4. Differential staining of apoptotic and necrotic MCF-7 cells under the action of compounds **3** and **4** for 24 hours: *a* – control + 0.25 % DMSO; *b* – compound **3** (5 μ M); *c* – compound **3** (10 μ M); *d* – compound **4** (5 μ M); *e* – compound **4** (10 μ M). Quadrant B1 – necrosis, quadrant B2 – late apoptosis, quadrant B3 – living cells, quadrant B4 – early apoptosis

Conclusions. Thus, salicylic acid esters of epibrassinolide and epicasterone **3** and **4** inhibit the growth of tumor cells, while succinic and indolylacetic acids esters **5–8** do not affect their growth. This result is obviously related to the peculiarities of the structure of the studied compounds, which provides the IC_{50} value of epibrassinolide and epicasterone esters with salicylic acid by 10 times less than the IC_{50} value of the starting BS. The data obtained indicate that the mechanism of their action is associated with a cytostatic effect, since both compounds stop the cell cycle, inhibit cellular respiration and induce apoptosis of tumor cells. It should also be noted that the effects of the studied compounds, in contrast to the original brassinosteroids, which more effectively suppressed the growth of hormone-dependent lines (for example, MCF-7) [7], are universal.

The present study of the influence on the development of tumor cells of brassinosteroid derivatives containing in the structure of the molecule a fragment of the phytohormone, salicylic acid, as an additional pharmacophore attached via an ester bond, made it possible to detect a high antitumor activity of new synthesized compounds. We believe that further development of research in this direction has good prospects for the creation of new antitumor agents that selectively affect pathology and do not affect healthy cells.

Acknowledgements. The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (agreement no. X23PHФ-087).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X23PHФ-087).

References

1. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., de Groot A. *Brassinosteroids. A New Class of Plant Hormones*. San Diego, 1999. 456 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-406360-0.x5000-x>
2. Litvinovskaya R. P., Minin P. S., Raiman M. E., Zhilitskaya G. A., Kurtikova A. L., Kozharnovich K. G., Derevyanchuk M. V., Kravets V. S., Khripach V. A. Indolyl-3-acetoxy derivatives of brassinosteroids: synthesis and growth-regulating activity. *Chemistry of Natural Compounds*, 2013, vol. 49, pp. 478–485. <https://doi.org/10.1007/s10600-013-0643-8>
3. Litvinovskaya R. P., Manzhalesava N. E., Savachka A. P., Khripach V. A. Synthesis of brassinosteroid tetrahemisuccinates and their effect on the initial growth of spring barley plants. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2022, vol. 48, pp. 543–547. <https://doi.org/10.1134/s1068162022030128>
4. Litvinovskaya R. P., Vayner A. A., Zhylitskaya H. A., Kolupaev Yu. E., Savachka A. P., Khripach V. A. Synthesis and stress-protective action on plants of brassinosteroid conjugates with salicylic acid. *Chemistry of Natural Compounds*, 2016, vol. 52, pp. 452–457. <https://doi.org/10.1007/s10600-016-1671-y>
5. Zhabinskii V. N., Khripach N. B., Khripach V. A. Steroid plant hormones: effects outside plant kingdom. *Steroids*, 2015, vol. 97, pp. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.steroids.2014.08.025>
6. Malíková J., Swaczynová J., Kolář Z., Strnad M. Anticancer and antiproliferative activity of natural brassinosteroids. *Phytochemistry*, 2008, vol. 69, no. 2, pp. 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2007.07.028>
7. Al-Nasiry S., Geusens N., Hanssens M., Luyten C., Pijnenborg R. The use of Alamar Blue assay for quantitative analysis of viability, migration and invasion of choriocarcinoma cells. *Human Reproduction*, 2007, vol. 22, no. 5, pp. 1304–1309. <https://doi.org/10.1093/humrep/dem011>
8. Riccardi C., Nicoletti I. Analysis of apoptosis by propidium iodide staining and flow cytometry. *Nature Protocols*, 2006, vol. 1, pp. 1458–1461. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.238>
9. Witte I., Horke S. Assessment of endoplasmic reticulum stress and the unfolded protein response in endothelial cells. *Methods in Enzymology*, 2011, vol. 489, pp. 127–146. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385116-1.00008-x>
10. Rieger A. M., Nelson K. L., Konowalchuk J. D., Barreda D. R. Modified annexin V/propidium iodide apoptosis assay for accurate assessment of cell death. *Journal of Visualized Experiments: JoVE*, 2011, vol. 50, art. 2597. <https://doi.org/10.3791/2597>
11. Tardito S., Isella C., Medico E., Marchiò L., Bevilacqua E., Hatzoglou M., Bussolati O., Franchi-Gazzola R. The thioxotriazole copper (II) complex A0 induces endoplasmic reticulum stress and paraptotic death in human cancer cells. *Journal of Biological Chemistry*, 2009, vol. 284, no. 36, pp. 24306–24319. <https://doi.org/10.1074/jbc.m109.026583>
12. Bourzikat O., El Abbouchi A., Ghammaz H., El Brahmi N., El Fahime E., Paris A., Daniellou R., Suzenet F., Guillaume G., El Kazzouli S. Synthesis, Anticancer Activities and Molecular Docking Studies of a Novel Class of 2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydroimidazo [1,2-b]pyridazine Derivatives Bearing Sulfonamides. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 16, art. 5238. <https://doi.org/10.3390/molecules27165238>
13. McGahon A. J., Brown D. G., Martin S. J., Amarante-Mendes G. P., Cotter T. G., Cohen G. M., Green D. R. Downregulation of Bcr-Abl in K562 cells restores susceptibility to apoptosis: characterization of the apoptotic death. *Cell Death and Differentiation*, 1997, vol. 4, pp. 95–104. <https://doi.org/10.1038/sj.cdd.4400213>
14. Dachineni R., Kumar D. R., Callegari E., Kesharwani S. S., Sankaranarayanan R., Seefeldt T., Tummala H., Bhat G. J. Salicylic acid metabolites and derivatives inhibit CDK activity: Novel insights into aspirin's chemopreventive effects against colorectal cancer. *International Journal of Oncology*, 2017, vol. 51, no. 6, pp. 1661–1673. <https://doi.org/10.3892/ijo.2017.4167>

15. Ding L., Cao J., Lin W., Chen H., Xiong X., Ao H., Yu M., Lin J., Cui Q. The roles of cyclin-dependent kinases in cell-cycle progression and therapeutic strategies in human breast cancer. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, vol. 21, no. 6, art. 1960. <https://doi.org/10.3390/ijms21061960>

Information about the authors

Panibrat Alesia V. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: panibrat@iboch.by.

Tryfanava Alina R. – Junior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alina25060180@mail.ru.

Savachka Aleh P. – Junior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: oleg.brsv@mail.ru.

Litvinovskaya Raisa P. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: litvin@iboch.by.

Chashchina Natalia M. – Senior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chashchyna@iboch.by.

Zhabinskii Vladimir N. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, Professor. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vz@iboch.by.

Khripach Vladimir A. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khripach@iboch.by.

Информация об авторах

Панибрат Олеся Владимировна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: panibrat@iboch.by.

Трифоновна Алина Руслановна – мл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alina25060180@mail.ru.

Савочка Олег Петрович – мл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: oleg.brsv@mail.ru.

Литвиновская Раиса Павловна – д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: litvin@iboch.by.

Чащина Наталья Михайловна – ст. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chashchyna@iboch.by.

Жабинский Владимир Николаевич – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vz@iboch.by.

Хрипач Владимир Александрович – академик, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: khripach@iboch.by.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 544.322; 544.323.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-36-45>

Поступило в редакцию 28.04.2023

Received 28.04.2023

Е. Г. Рагойжа¹, Виталий Э. Матулис¹, академик О. А. Ивашкевич²,
Д. А. Ляхов³, Д. Михельс³

¹Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского
государственного университета, Минск, Республика Беларусь

³Научно-технологический университет имени короля Абдаллы, Тувал, Саудовская Аравия

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ КЛАСТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ

Аннотация. Исследованы подходы к оценке изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в ходе процессов адсорбции и гетерогенных каталитических реакций на основании данных квантовохимических расчетов. На основании сравнения с экспериментальными данными по адсорбции СО на поверхности анатаза (TiO₂) показана применимость разработанной многослойной кластерной модели для расчета энергии (энтальпии) адсорбции. Проанализированы данные по способам расчета изменения энтропии при гетерогенных процессах, показана применимость теорий идеального двумерного газа и идеального двумерного решетчатого газа для оценки конфигурационного вклада в энтропию гетерогенного процесса. Рассчитаны плотность центров адсорбции на поверхности (101) анатаза, а также заселенность, соответствующая стандартному состоянию идеального двумерного газа. Показана согласованность изученных моделей при небольших заселенностях, а также установлены границы их применимости.

Ключевые слова: гетерогенные каталитические процессы, DFT, кластерные модели, расчет термодинамических функций, адсорбция, конфигурационная энтропия

Для цитирования. Квантовохимические расчеты термодинамических характеристик некоторых гетерогенных каталитических процессов с использованием многослойных кластерных моделей / Е. Г. Рагойжа [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 36–45. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-36-45>

Ekaterina G. Ragoyja¹, Vitaly E. Matulis¹, Academician Oleg A. Ivashkevich²,
Dmitry A. Lyakhov³, Dominik Michels³

¹Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

³King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Saudi Arabia

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF SOME HETEROGENEOUS CATALYTIC PROCESSES WITH THE USE OF MULTILAYER CLUSTER MODELS

Abstract. The approaches to estimating the changes in enthalpy, entropy, and Gibbs energy of adsorption processes and heterogeneous catalytic reactions on the basis of the quantum chemical calculation data were studied. By comparing with the experimental data on CO adsorption on the anatase (TiO₂) surface, the applicability of the developed multilayer cluster model for calculation of the adsorption energy (enthalpy) was shown. The data on the calculation methods of the entropy change in heterogeneous processes were analyzed. The use of the theories of an ideal two-dimensional gas and an ideal two-dimensional lattice gas for estimating a configuration contribution to the entropy of a heterogeneous process was studied. The density of adsorption centers on the (101) anatase surface and the population corresponding to the standard state of an ideal two-dimensional gas were calculated. The consistency of the studied models at low populations was shown, and the limits of their applicability were established.

Keywords: heterogeneous catalytic processes, DFT, cluster models, thermodynamic functions calculations, adsorption, configuration entropy

For citation. Ragoyja E. G., Matulis V. E., Ivashkevich O. A., Lyakhov D. A., Michels D. Quantum-chemical calculations of thermodynamic characteristics of some heterogeneous catalytic processes with the use of multilayer cluster models. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 36–45 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-36-45>

Введение. Гетерогенные каталитические процессы лежат в основе большинства химических производств, а также являются одним из перспективных решений некоторых экологических проблем. Исследование механизмов протекания каталитических реакций позволяет установить ключевые факторы, определяющие эффективность процесса, и впоследствии управлять им на практике. Для установления механизма гетерогенной каталитической реакции недостаточно использовать сугубо экспериментальные техники. Привлечение квантовохимических расчетов позволяет получить данные о структуре адсорбатов, интермедиатов и переходных состояний, распределении электронной плотности в них, а также оценить энергетические характеристики протекающих процессов, включая энергии активации отдельных стадий. Однако проведение квантовохимических исследований гетерогенных каталитических процессов сопряжено с рядом трудностей, таких как построение корректной модели поверхности твердого тела, подбор метода расчета, а также точный расчет изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Первые две проблемы имеют различные пути решения, один из которых был предложен нами в [1; 2]. Случай же расчета изменения термодинамических функций гетерогенных процессов гораздо более сложен, чем расчет соответствующих параметров гомогенных реакций, так как особенности процессов, протекающих на поверхности твердого тела, накладывают ряд дополнительных трудностей.

При оценке изменения энергии Гиббса пользуются рядом подходов: аппроксимация $\Delta_r G^0$ как разности полных энергий участвующих структур без учета колебательных и других степеней свободы (наиболее часто используется для оценки энергии Гиббса активации) [3]; расчет $\Delta_r G^0$ с учетом всех степеней свободы как для подложки, так и для «мобильных» частиц на основании данных DFT расчета [4]; уточненный расчет $\Delta_r G^0$ путем введения поправок в значения энтальпии из расчетов на более высоком уровне теории [5] и уточнения энтропии путем исследования всего пути реакции (сечения поверхности потенциальной энергии – ППЭ) методами молекулярной динамики [6]. Упомянутые подходы перечислены в порядке повышения как точности полученных величин, так и затрат компьютерного времени, что делает последний из них малоприменимым для рядовых исследований. Однако в [7] было показано, что существует возможность уточнения энтропии путем расчета методами молекулярной динамики не всего сечения ППЭ, а лишь одной точки на кривой. Тем не менее, не до конца остается ясным принцип выбора нужной для расчета методами молекулярной динамики точки на кривой; кроме того, для больших систем такой метод все еще остается чрезвычайно затратным. Еще одной проблемой в развитии подходов к расчетам термодинамических функций для гетерогенных процессов является сложность верификации метода из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных, что зачастую позволяет сравнивать расчетные данные с экспериментом лишь косвенно. Ввиду перечисленных проблем и разнообразия расчетных моделей не существует единого подхода к расчету изменения термодинамических функций для гетерогенных каталитических процессов, поэтому задачей исследователя является в том числе и разработка подхода, пригодного для конкретной модели.

Ранее нами был разработан подход к моделированию поверхности гетерогенных катализаторов на основе оксидов металлов, заключающийся в использовании трехслойных кластерных моделей [1; 2]. Для построения таких моделей используется сечение элементарной ячейки подложки вдоль кристаллографической плоскости, преобладающей на реальной поверхности кристалла. На полученной поверхности выбирается участок, достаточный для моделирования, который и составляет первый слой модели. Этот слой рассчитывается в явном виде, координаты атомов слоя оптимизируются. Для устранения избыточной поляризации полученной модели атомы кислорода первого слоя окружаются слоем атомов металла, описываемых только псевдопотенциалом, которые и составляют второй слой. Атомы этого слоя представляют собой ионы металла, или «мягкие заряды», их координаты не оптимизируются в ходе расчета. И, наконец, трехслойная кластерная модель встраивается в массив точечных зарядов, позволяющий создать естественное для реальной поверхности распределение зарядов вокруг кластерной модели.

Модели такого типа были успешно разработаны нами для наиболее часто используемых подложек гетерогенных катализаторов: оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и анатаза (TiO_2). Было показано, что полученные модели позволяют достаточно точно воспроизводить геометрические характеристики активных центров, рассчитывать энергии адсорбции с точностью, превышающей

точность более ресурсоемких периодических расчетов, а также проводить расчет колебательных частот и поиск переходных состояний. Следует отметить, расчет частот в этом случае ведется с использованием функции фильтрации вкладов в нормальные колебания от атомов второго слоя («мягких» зарядов). Данный способ позволяет как предсказывать колебательные частоты с достаточной точностью, так и выяснять природу стационарной точки на ППЭ [2]. Тем не менее, корректность расчета колебательных вкладов в термодинамические функции, как и сам способ расчета изменения этих функций в ходе адсорбции и гетерогенных реакций, рассмотрены не были. Необходимость такой верификации возникает из-за наличия замороженных «мягких» зарядов, использования «фильтрации» вкладов, а также сложностей при описании колебаний на краях модели. Естественно, что для верификации расчетного метода необходимо привлечение экспериментальных данных об изменениях термодинамических функций в гетерогенных процессах, которые немногочисленны. Наиболее изученным с этой точки зрения и при этом доступным для моделирования оказался процесс адсорбции CO на поверхности анатаза.

Таким образом, целью данной работы является разработка и верификация методики расчета изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса некоторых гетерогенных каталитических реакций на примере процесса адсорбции CO на поверхности анатаза, совместимой с предложенным нами способом моделирования поверхности гетерогенных катализаторов.

Материалы и методы исследования. Все расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 16 [8] в рамках теории функционала плотности (DFT). Для всех расчетов использовался гибридный функционал TPSSh в сочетании с базисным набором 6-311G* для атомов *s*- и *p*-элементов и набором SDD, содержащим псевдопотенциал, для атомов титана. Выбор данного метода расчета обоснован в [2]. По описанному выше принципу была создана кластерная модель поверхности (101) анатаза (плоскости (101) наиболее распространены на поверхности реального кристалла), имеющая формулу $Ti_{11}O_{37}(Ti-ECF)_{24}(pc)_{1296}$, где Ti-ECF – «мягкие» заряды второго слоя, а (pc) – точечные заряды третьего слоя. «Мягкие» заряды моделировались с помощью псевдопотенциала LANL для атомов титана. Природа всех стационарных точек подтверждалась расчетом колебательных частот. При расчете частот использовалась функция фильтрации вкладов замороженных «мягких» зарядов в колебания системы. При расчете энергий адсорбции вводилась поправка на ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE), которая оценивалась согласно процедуре Counterpoise Correction [9].

Расчет энергетики процесса адсорбции и расчет изменения энтальпии. Для количественного описания энергетики процесса адсорбции необходимо, в первую очередь, выяснить природу доступных экспериментальных данных. Величины энергий адсорбции измерены для малого числа систем, что связано со сложностями подобного экспериментального исследования, а также с зависимостью величины этой энергии от количества уже занятых сайтов адсорбции. Немногочисленные данные получают из экспериментов по температурно-программируемой десорбции, и по своей сути эти величины представляют собой теплоту или энтальпию адсорбции. Так, в литературе имеются данные по энергии адсорбции CO на поверхности (101) анатаза [10; 11], которые согласуются с аналогичными величинами для других модификаций диоксида титана и, как следствие, вызывают доверие. Для изучения влияния учета различных вкладов на расчетное значение энтальпии адсорбции с помощью разработанной кластерной модели поверхности (101) анатаза был исследован процесс адсорбции CO. Были рассчитаны величины BSSE, колебательные частоты, а также вклады поступательного, вращательного и колебательного движений для каждой из структур. В табл. 1 приведены данные, позволяющие сравнить различные способы оценки энтальпии адсорбции.

Первый метод расчета энтальпии адсорбции часто применяется в литературе, так как не требует расчета колебательных частот, и, как видно из представленных данных, позволяет в рамках предложенной нами модели получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Этот вывод соответствует также результатам работы [2].

Для реализации остальных подходов необходимы расчетные данные о величинах колебательных частот, энергии нулевых колебаний и колебательных вкладах в энергию. Согласно полученным результатам, учет энергии нулевых колебаний несколько занижает величину энергии

Т а б л и ц а 1. Различные подходы к оценке энтальпии адсорбции

T a b l e 1. Various approaches to estimating the enthalpy of adsorption

Способ расчета Calculation method	Величина энтальпии адсорбции, эВ Adsorption enthalpy value, eV
$\Delta H_{\text{адс}} = E(\text{CO_TiO}_2) - E(\text{CO}) - E(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$, где $\Delta H_{\text{адс}}$ – оцениваемая величина энтальпии адсорбции; $E(\text{CO_TiO}_2)$, $E(\text{CO})$ и $E(\text{TiO}_2)$ – полные электронные энергии адсорбата CO на поверхности анатаза, молекулы CO в газовой фазе и модели поверхности анатаза соответственно.	–0,35
$\Delta H_{\text{адс}} = E_{\text{ZPE}}(\text{CO_TiO}_2) - E_{\text{ZPE}}(\text{CO}) - E_{\text{ZPE}}(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$, где $E_{\text{ZPE}}(i)$ – полная энергия i -й структуры, в которую включена энергия нулевых колебаний (ZPE).	–0,30
$\Delta H_{\text{адс}} = E_{298}(\text{CO_TiO}_2) - E_{298}(\text{CO}) - E_{298}(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$, где $E_{298}(i)$ – аналог внутренней энергии i -й структуры, включающий в себя поступательные, вращательные и колебательные вклады при 298 К.	–0,28
$\Delta H_{\text{адс}} = H_{298}(\text{CO_TiO}_2) - H_{298}(\text{CO}) - H_{298}(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$, где $H_{298}(i)$ – энтальпия i -й структуры при 298 К, отличается от $E_{298}(i)$ на величину $k_b T$.	–0,31
$\Delta H_{\text{адс}} = E(\text{CO_TiO}_2) + E_{\text{vib_CO}} - H_{298}(\text{CO}) - E(\text{TiO}_2) + \text{BSSE}$, где $E_{\text{vib_CO}}$ – вклад от колебаний CO в составе адсорбата, рассчитанный из его характеристической температуры θ по формуле $E_{\text{vib_CO}} = R\theta \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \right)$ при $T = 298$ К.	–0,44
Экспериментальная энтальпия адсорбции.	–0,37 ± 0,03 [10] –0,415 [11]

адсорбции, и использование такого подхода нецелесообразно. Это связано с тем, что рассчитанная величина формально является энтальпией адсорбции при 0 К и не включает в себя поступательные, вращательные и колебательные вклады (кроме энергии нулевых колебаний) свободной молекулы CO, величина которых при 298 К вносит заметный вклад в энергию адсорбции.

Расчет вкладов поступательных и вращательных степеней свободы показал, что соответствующие величины одинаковы для подложки и адсорбата, что приводит к их взаимному вычитанию. Таким образом, в величины энергии адсорбции, рассчитанные как внутренняя энергия и как энтальпия, от подложки и адсорбата входят лишь колебательные вклады.

Аналогично, при переходе от внутренней энергии к энтальпии при расчетах автоматически к энергиям всех структур добавляется величина $k_b T$, имеющая смысл лишь для идеальных газов. Следовательно, при расчетах более сложных процессов следует вводить поправку на эту величину, но учитывать, что в случае энтальпии адсорбции введенные при расчете автоматически величины $k_b T$ для подложки и адсорбата взаимно уничтожаются.

Дополнительно был рассмотрен следующий подход: расчет энтальпии адсорбции без учета колебательного вклада подложки, но с учетом вклада самого высокочастотного колебания ($2214,9 \text{ см}^{-1}$) в адсорбате, относящегося к растяжению связи в молекуле CO. Этот вклад был оценен по формуле, приведенной в табл. 1, исходя из рассчитанной характеристической температуры этого колебания ($\theta = 3186,4 \text{ К}$). Как показывает расчет, данный подход вполне корректен в случае адсорбции CO, так как взаимодействие молекулы с подложкой слабое (далекое от ковалентного).

В целом можно заключить, что расчет энтальпии адсорбции с использованием стандартного подхода статистической термодинамики реализуем в рамках разработанной нами кластерной модели. Колебательные вклады атомов подложки рассчитываются корректно и могут быть использованы для получения данных об изменении энтальпии не только при адсорбции, но и для реакций, протекающих на поверхности катализатора. Поступательные и вращательные вклады подложки при этом могут не учитываться. Величины энергий адсорбции могут быть оценены наименее ресурсозатратным способом: как разность полных энергий, при этом точность таких расчетов превышает точность периодических расчетов (например, в [10] рассчитанная энергия адсорбции составляет –0,26 эВ). В целом различие получаемых расчетных данных между собой и с экспериментом сопоставимо с погрешностью эксперимента, особенно учитывая факт некоторой неопределенности экспериментальных результатов, связанной в том числе с влиянием на энергию адсорбции числа уже занятых сайтов.

Расчет изменения энтропии при адсорбции. При расчете изменения энергии Гиббса большое значение имеет точность расчета не только энтальпийного вклада, но и энтропийного. В [7] упоминается, что за счет высоких температур протекания процессов влияние энтропийного вклада в случае гетерогенных реакций особенно велико. Однако, например, при значениях $|\Delta H| = 100$ кДж/моль и $|\Delta S| = 100$ Дж/(моль·К) влияние энтропийного вклада (а значит, и погрешности при его расчете) становится определяющим лишь при температурах выше 1000 К. В реальности такие температуры при катализе достигаются нечасто, кроме того, типичное изменение энтальпии процесса нередко превышает 100 кДж/моль.

Тем не менее, оценка изменения энтропии гетерогенных процессов представляет интерес, в том числе для понимания природы катализа. В качестве эталонного примера логично рассматривать процессы адсорбции или десорбции, так как для них вклады в энтропию, возникающие за счет присутствия поверхности, не вычитаются в отличие от случая перегруппировок интермедиатов, происходящих на поверхности. Однако верификация подобных рассчитанных величин сложна, по причине отсутствия экспериментальных данных. Существует лишь возможность теоретического расчета (с позиций статистической термодинамики) подобных величин из кривых температурно-программируемой десорбции и других данных. Такие данные можно использовать лишь для качественного сравнения, так как при их получении также используется ряд приближений. С одной стороны, ситуация отсутствия «реперных» точек осложняет разработку расчетной методики, с другой стороны, делает расчетный подход единственным вариантом получения подобной информации.

В табл. 2 приведены способы расчета изменения энтропии адсорбции CO на поверхности (101) анатаза и соответствующие им величины. Для сравнения приведена величина энтропии адсорбции, рассчитанная из экспериментальных данных [12]. Следует отметить, что при анализе данных наибольшее внимание должно быть уделено оценке энтропии кластерной модели, так как именно она является источником погрешностей. Например, рассчитанная энтропия газообразного CO составляет 197,54 Дж/(моль·К), в то время как экспериментальное значение – 197,66 Дж/(моль·К) [13].

Самым очевидным и широко применяемым является прямой расчет изменения энтропии по абсолютным энтропиям участников процесса, полученных непосредственно по данным квантовохимических расчетов. Использование данного метода для гетерогенных процессов не вполне корректно, так как при расчете абсолютных значений энтропии участники процесса рассматриваются как идеальные газы. При рассмотрении вкладов, входящих в энтропию, по аналогии с расчетом энтальпии, рассмотренным выше, необходимо учесть отсутствие поступательных и вращательных степеней свободы у подложки и адсорбата. Следует отметить, что в отличие от вкладов в энтальпию, соответствующие вклады в энтропию вычитаются не в полной мере, и их учет немного изменяет величину ΔS .

Оба описанных способа, тем не менее, не учитывают конфигурационный вклад в энтропию, обусловленный спецификой поверхности катализатора: наличием большого числа идентичных центров адсорбции (W). По аналогии с молекулярными системами, этот вклад можно оценить как $R \ln W$. В рамках такого подхода необходимо рассматривать кластерную модель как аналог частицы анатаза, из-за чего возникает вариативность при подсчете числа центров адсорбции. Упомянутая вариативность обусловлена наличием в модели «реальных» атомов титана, рассчитываемых в явном виде, «мягких» зарядов – атомов титана, описываемых лишь псевдопотенциалом (рис. 1, *a*), а также точечных зарядов (на рисунке не приведены). Поскольку в расчет энтропии, а в частности колебательных вкладов, входят лишь «реальные» атомы титана первого слоя, при подсчете числа центров адсорбции учитывались лишь они. Несмотря на кажущуюся логичность подхода и большую близость полученной величины к оценке из экспериментальных данных, его использование для кластерных моделей некорректно. Рассмотрение модели как молекулярной системы влечет за собой зависимость энтропии адсорбции от размера модели. Так, при использовании гипотетической системы, содержащей примерно $7,5 \cdot 10^6$ центров адсорбции, конфигурационный вклад превысит величину всех остальных вкладов, и ΔS адсорбции станет положительной величиной. Решением упомянутой проблемы будет являться некоторая норми-

Т а б л и ц а 2. Различные подходы к оценке изменения энтропии при адсорбции

Table 2. Various approaches to estimating adsorption entropy

Способ расчета Calculation method	Величина ΔS_{298} , Дж/(моль·К) Value ΔS_{298} , J/(mol·K)
Прямой расчет из величин абсолютных энтропий, полученных из данных квантовохимических программ.	-131,6
Расчет без учета поступательных и вращательных вкладов в энтропию у подложки и адсорбата.	-131,9
Расчет с учетом конфигурационного вклада $S_{\text{конф}} = R \ln W$, где W – число идентичных центров адсорбции в кластерной модели.	-118,6
Расчет в рамках модели идеального 2D газа $\Delta S_{\text{адс}} = S_{\text{адс.СО}} - S_{\text{СО}} = S_{\text{поступ.адс.СО}} + S_{\text{колеб.адс.СО}} - S_{\text{СО}} = R \ln \frac{2\pi m k_b T e}{h^2 M} +$ $+ R \ln(e/\alpha) + S_{\text{колеб.адс.СО}} - S_{\text{СО}},$ где $S_{\text{адс.СО}}$ – энтропия СО как идеального 2D газа в составе адсорбата; $S_{\text{СО}}$ – энтропия газообразного СО; $S_{\text{поступ.адс.СО}}$ – поступательный вклад в энтропию адсорбированного СО, соответствующий движению вдоль поверхности подложки; $S_{\text{колеб.адс.СО}}$ – колебательный вклад в энтропию адсорбированного СО, соответствующий колебанию молекулы перпендикулярно поверхности и валентному колебанию; m – масса молекулы СО; M – число центров адсорбции на 1 м ² поверхности; α – доля занятых центров адсорбции.	-87,0 (с учетом колебаний перпендикулярно плоскости подложки, $\alpha = 0,0227$); -97,3 (без учета колебаний перпендикулярно плоскости подложки, $\alpha = 0,0227$)
Расчет в рамках модели идеального 2D решетчатого газа $\Delta S_{\text{адс}} = S_{\text{СО}_{\text{TiO}_2}} + S_{\text{конфиг}} - S_{\text{СО}} - S_{\text{TiO}_2};$ $S_{\text{конфиг}} = R \left(\ln \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) - \frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha} \right),$ где $S_{\text{СО}_{\text{TiO}_2}}$, $S_{\text{СО}}$ и S_{TiO_2} – абсолютные энтропии адсорбата, свободного СО и подложки соответственно, рассчитанные квантовохимически при $T = 298$ К; $S_{\text{конфиг}}$ – конфигурационный вклад в энтропию; α – доля занятых центров адсорбции.	-92,2 ($\alpha = 0,0227$) -120,4 ($\alpha = 0,5$)
Изменение энтропии, рассчитанное из экспериментальных данных	-104 [12]

ровка числа центров адсорбции на единицу площади поверхности. Такой подход позволит рассчитать энтропию адсорбции при некоторой доле занятых центров адсорбции. Однако в этом случае возникает вопрос стандартного состояния.

В литературе описано два подхода, позволяющих корректно учесть конфигурационный вклад [14]. Так, при небольших барьерах миграции адсорбата по поверхности катализатора ($E_{\text{акт}} \ll k_b T$) адсорбат можно рассматривать как идеальный двумерный (2D) газ, лишенный одной из трех поступательных степеней свободы. В этом случае рассчитать изменение энтропии адсорбции можно учитывая лишь абсолютную энтропию газа со всеми вкладами, а также вклады адсорбированной на поверхности молекулы СО, соответствующие поступательным движениям вдоль поверхности, колебательным движениям молекулы газа перпендикулярно поверхности и внутренним колебаниям молекулы СО. Для оценки колебательных вкладов использовались колебания с частотой 2214,9 см⁻¹ (валентное колебание молекулы СО в адсорбате) и оценочная частота колебания СО перпендикулярно плоскости подложки, составляющая 165 см⁻¹. Кроме того, в расчет входит заселенность центров адсорбции и их концентрация. Экспериментальная структура элементарной ячейки анатаза использовалась для построения сечения вдоль плоскости (101) [15]. Так, из рис. 1, *b* видно, что элементарная ячейка поверхности (101) содержит два центра адсорбции, а площадь ее поверхности составляет $3,785 \times 10,239 \text{ \AA}^2$, что соответствует удельному числу сайтов адсорбции $5,161 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, или максимальной заселенности поверхности (величина M в табл. 2). В качестве стандартной концентрации идеального 2D газа можно рассматривать такую его концентрацию, которая соответствует наличию 2/3 поступательных степеней: $1,17 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$. Тогда доля занятых центров адсорбции в стандартном состоянии для изучаемой системы составляет 0,0227. Эта величина и использовалась при расчете величины стандартного изменения энтропии, представленной в табл. 2.

Альтернативой вышеупомянутому является подход модели идеального 2D решетчатого газа, который способен перемещаться по поверхности подложки не свободно, а с барьером ($E_{\text{акт}} \gg k_b T$).

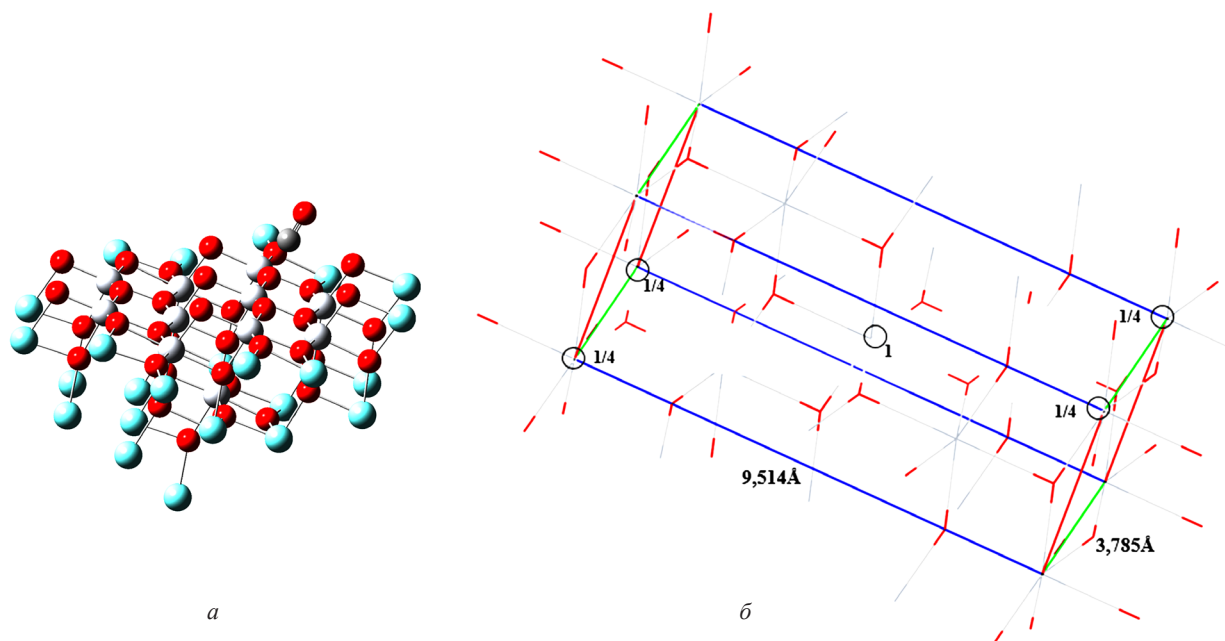


Рис. 1. Оптимизированная структура адсорбата CO на кластерной модели (а) и структура элементарной ячейки поверхности (101) анатаза с отмеченными центрами адсорбции и параметрами ячейки (б). Светло-серым обозначены атомы титана, красным – атомы кислорода, голубым – «мягкие» заряды, темно-серым – атом углерода

Fig. 1. Optimized structure of CO adsorbed on the cluster model (a) and unit cell structure of anatase (101) surface with highlighted adsorption sites and cell parameters (b). Color legends: light grey for titanium atoms, red for oxygen atoms, blue for “soft” charges, and dark grey for carbon atoms

В таком случае энтропию адсорбции рассчитывают как обычно по закону Гесса с учетом конфигурационного вклада, зависящего от заселенности центров адсорбции. Для идеального двумерного решетчатого газа унифицированного подхода к выбору стандартного состояния нет, но для удобства сравнения часто за такое состояние принимают $\alpha^0 = 0,5$.

Из анализа полученных данных видно, что величины изменения энтропии, полученные в рамках моделей идеального 2D газа и идеального 2D решетчатого газа, несколько ближе к оценке изменения энтропии из литературы. Стоит отметить, что для обеих упомянутых теорий зависящие от заселенности вклады в энтропии близки между собой (39,69 и 39,79 Дж/(моль·К) соответственно), и формула для оценки конфигурационного вклада решетчатого газа превращается в слагаемое $R \ln(e / \alpha)$ при малых α . Интерпретировать эту закономерность можно следующим образом: при малых относительных заселенностях молекула газа занимает любой из центров адсорбции случайным образом, что с точки зрения термодинамики эквивалентно свободному перемещению молекулы уже адсорбированного газа по поверхности. При заметно больших относительных заселенностях «выбор» доступных центров адсорбции для молекулы газа ограничен (в окрестностях свободного сайта мало или нет других незанятых сайтов), что эквивалентно миграции молекулы газа по поверхности с некоторым энергетическим барьером. Интересно, что при малых заселенностях поступательные движения молекулы вдоль поверхности подложки могут быть учтены как колебательные движения в адсорбате.

Важно, что для процесса адсорбции нельзя однозначно назвать величину стандартного изменения энтропии за счет зависимости от степени заселенности, а характер модели, описывающей систему, может меняться в зависимости от температуры. Поэтому полученные расчетные данные логично представить в виде зависимости ΔS от заселенности (рис. 2). Как видно из данного рисунка, при малых заселенностях обе модели дают близкие результаты, а при больших модель идеального 2D газа несколько переоценивает энтропию адсорбата за счет учета всех центров адсорбции как безбарьерно доступных. Тем не менее, интерпретацию приведенной зависимости следует проводить с осторожностью. Так, при очень малых заселенностях величина изменения

энтропии при адсорбции будет положительной. Дело в том, что при малых заселенностях адсорбату будет соответствовать не стандартное состояние газа с давлением 1 Бар, а разреженный газ, энтропия которого гораздо больше стандартной, в то время как для расчета использовалась стандартная энтропия СО. Значит, можно заключить, что с точки зрения практики имеют смысл величины энтропии адсорбции, рассчитанные для заселенностей, соизмеримых со стандартными (примерно от 0,02 и до 0,5).

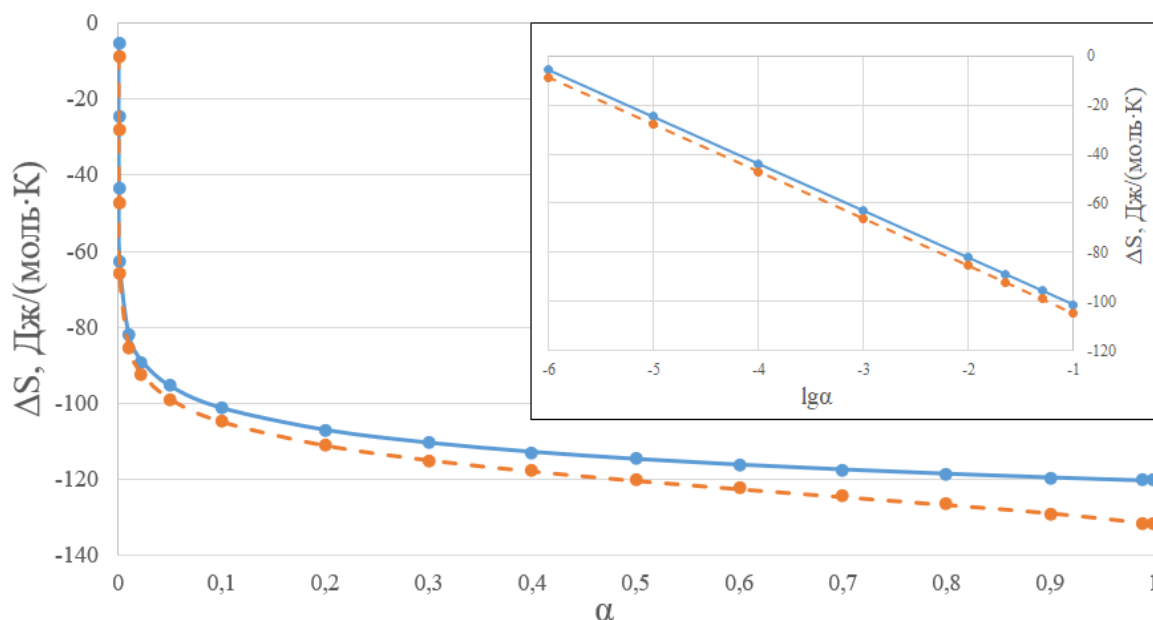


Рис. 2. Зависимость энтропии адсорбции ($T = 298$ К) от относительной заселенности центров адсорбции. Сплошной линией отображены данные в рамках модели идеального 2D газа; штриховой линией – данные в рамках модели идеального 2D решетчатого газа

Fig. 2. Dependence of adsorption entropy ($T = 298$ K) on relative adsorption sites occupancy. Solid line represents data from ideal 2D gas model; dashed line represents data from ideal 2D lattice gas model

Таким образом, для корректного расчета изменения энтропии при адсорбции необходимо выяснить характер миграции газа по поверхности подложки путем расчета энергетического барьера. Для изучаемой системы была проведена оптимизация переходного состояния миграции СО на соседний центр адсорбции, расчетные величины ΔH_{298}^\ddagger и ΔG_{298}^\ddagger составили 28,8 и 26,7 кДж/моль соответственно. Следовательно, поведение адсорбированного на поверхности анатаза СО соответствует модели идеального 2D решетчатого газа ($E_a \gg k_b T$) как при 298 К, так и при более высоких температурах, характерных для реальных каталитических процессов.

Близость значений изменения энтропии, рассчитанных в рамках модели идеального 2D газа (в расчете не использовались колебательные вклады, рассчитанные для кластерной модели квантовохимически) и идеального решетчатого 2D газа (расчет непосредственно из данных квантовохимических расчетов с введением конфигурационной поправки), позволяет также сделать один важный вывод. Поскольку вклад в энтропию, зависящий от заселенности, при малых α практически одинаков, то близость ΔS косвенно свидетельствует о корректном расчете и учете колебательных вкладов в энтропию для кластерной модели. Это означает, что предложенный способ расчета с использованием фильтрации вкладов в нормальные колебания можно использовать для расчета термодинамических характеристик без введения каких-либо поправок.

Расчет изменения энергии Гиббса и других энергетических характеристик. Разработанная авторами работы кластерная модель позволяет рассчитать изменение энтропии и энтальпии с высокой точностью, из чего следует возможность точного расчета изменения энергии Гиббса. Учитывая также показанную корректность расчета колебательных вкладов, можно утверждать о возможности поиска переходных состояний и оценки энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

активации в рамках разработанной модели. Кроме того, возможна оценка этих величин напрямую из соответствующих данных квантовохимических программ, без введения дополнительных поправок. Возможность расчета изменения энергии Гиббса различных процессов в соответствии с законами классической физической химии позволяет определять константы равновесия реакций, составы равновесных смесей, а также оценивать константы скоростей элементарных стадий и предэкспоненциальные множители.

Закключение. В рамках данной работы на примере процесса адсорбции CO на поверхности анатаза исследована возможность точной оценки термодинамических характеристик гетерогенных процессов по результатам квантовохимических расчетов с использованием авторской трехслойной кластерной модели. Путем сравнения результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными показано, что как для отдельных стадий каталитического процесса, так и для стадий адсорбции (десорбции) возможен точный расчет изменения энтальпии процесса напрямую из абсолютных энтальпий, рассчитанных квантовохимически. Использование расчетных значений энтропии также возможно, однако в случае стадий, включающих сорбцию-десорбцию, необходимо дополнительное введение конфигурационного вклада, учитывающего множественность сайтов адсорбции и их заселенность. Для корректного учета конфигурационного вклада в энтропию необходимо проведение дополнительного расчета барьера миграции адсорбированной частицы по поверхности подложки и выбор соответствующей термодинамической модели на основании сравнения барьера с тепловой энергией частиц при данной температуре.

Таким образом, использование квантовохимического подхода к изучению гетерогенных каталитических процессов, основанного на предложенной нами трехслойной кластерной модели, позволяет рассчитывать термодинамические и кинетические характеристики отдельных стадий гетерогенных каталитических реакций. Возможность теоретического расчета указанных характеристик особенно важна для понимания механизмов гетерогенных каталитических реакций, учитывая сложность получения, а иногда и недоступность аналогичных экспериментальных данных.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках совместного белорусско-китайского проекта (грант № X22КИ-026).

Acknowledgments. The work was carried out with financial support from the BRFFR within the framework of a joint Belarusian-Chinese project (grant no. X22КИ-026).

Список использованных источников

1. DFT Study of NO Reduction Process on Ag/ γ -Al₂O₃ Catalyst: Some Aspects of Mechanism and Catalyst Structure / V. E. Matulis [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2021. – Vol. 125, N 1. – P. 419–426. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08417>
2. Рагойжа, Е. Г. Разработка подхода к квантовохимическим исследованиям катализаторов восстановления оксидов азота на основе диоксида титана и гетерополикислот / Е. Г. Рагойжа, В. Э. Матулис, О. А. Ивашкевич // *Свиридовские чтения: сб. ст. / редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]*. – Минск, 2022. – Вып. 18. – С. 54–66.
3. Correlating DFT-Calculated Energy Barriers to Experiments in Nonheme Octahedral Fe^{IV}O Species / K. B. Cho [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18, N 33. – P. 10444–10453. <https://doi.org/10.1002/chem.201200096>
4. Synergistic Effects of Keggin-Type Phosphotungstic Acid-Supported Single-Atom Catalysts in a Fast NH₃-SCR Reaction / C. H. Lin [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61, N 48. – P. 19156–19171. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02759>
5. Piccini, G. Ab Initio Calculation of Rate Constants for Molecule-Surface Reactions with Chemical Accuracy / G. Piccini, M. Alessio, J. Sauer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55, N 17. – P. 5235–5237. <https://doi.org/10.1002/anie.201601534>
6. Anharmonic Correction to Adsorption Free Energy from DFT-Based MD Using Thermodynamic Integration / J. Amsler [et al.] // *J. Chem. Theory Comput.* – 2021. – Vol. 17, N 2. – P. 1155–1169. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01022>
7. De Wispelaere, K. Toward Computing Accurate Free Energies in Heterogeneous Catalysis: a Case Study for Adsorbed Isobutene in H-ZSM-5 / K. De Wispelaere, P. N. Plessow, F. Studt // *ACS Phys. Chem. Au.* – 2022. – Vol. 2, N 5. – P. 399–406. <https://doi.org/10.1021/acsphyschemau.2c00020>
8. Gaussian 16, Revision E.01 / M. J. Frisch [et al.]. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
9. Simon, S. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers? / S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 105, N 24. – P. 11024–11031. <https://doi.org/10.1063/1.472902>
10. A Multitechnique Study of CO Adsorption on the TiO₂ Anatase (101) Surface / M. Setvin [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119, N 36. – P. 21044–21052. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07999>
11. Thermodynamics of Carbon Monoxide Adsorption on Polycrystalline Titania Studied by Static Adsorption Microcalorimetry / X. Xia [et al.] // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, N 22. – P. 11063–11066. <https://doi.org/10.1021/la7014594>
12. Xia, X. Entropy of adsorption of carbon monoxide on energetically heterogeneous surfaces / X. Xia, R. Naumann d'Alnoncourt, M. Muhler // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2007. – Vol. 91. – P. 167–172. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8440-x>
13. Cox, J. D. CODATA Key Values for Thermodynamics / J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev. – New York, 1984. – 271 p.

14. Campbell, C. T. Equilibrium Constants and Rate Constants for Adsorbates: Two-Dimensional (2D) Ideal Gas, 2D Ideal Lattice Gas, and Ideal Hindered Translator Models / C. T. Campbell, L. H. Sprowl, L. Árnadóttir // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – Vol. 120, N 19. – P. 10283–10297. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00975>
15. Rezaee, M. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation / M. Rezaee, S. M. Mousavi Khoie, K. H. Liu // *CrystEngComm*. – 2011. – Vol. 13, N 16. – P. 5055–5061. <https://doi.org/10.1039/c1ce05185g>

References

1. Matulis V. E., Ragojya E. G., Ivashkevich O. A., Lyakhov D. A., Michels D. DFT Study of NO Reduction Process on Ag/ γ -Al₂O₃ Catalyst: Some Aspects of Mechanism and Catalyst Structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, vol. 125, no. 1, pp. 419–426. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08417>
2. Ragojya E. G., Matulis V. E., Ivashkevich O. A. Development of the approach to quantum chemical study of nitrogen oxides reduction catalysts based on titanium dioxide and heteropolyacids. *Sviridov Readings*. Minsk, 2022, vol. 18, pp. 54–66 (in Russian).
3. Cho K. B., Kim E. J., Seo M. S., Shaik S., Nam W. Correlating DFT-Calculated Energy Barriers to Experiments in Non-heme Octahedral Fe^{IV}O Species. *Chemistry – A European Journal*, 2012, vol. 18, no. 33, pp. 10444–10453. <https://doi.org/10.1002/chem.201200096>
4. Lin C. H., Qin R. C., Cao N., Wang D., Liu C.-G. Synergistic Effects of Keggin-Type Phosphotungstic Acid-Supported Single-Atom Catalysts in a Fast NH₃-SCR Reaction. *Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 61, no. 48, pp. 19156–19171. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02759>
5. Piccini G., Alessio M., Sauer J. *Ab initio* Calculation of Rate Constants for Molecule-Surface Reactions with Chemical Accuracy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55, no. 17, pp. 5235–5237. <https://doi.org/10.1002/anie.201601534>
6. Amsler J., Plessow P. N., Studt F., Bučko T. Anharmonic Correction to Adsorption Free Energy from DFT-Based MD Using Thermodynamic Integration. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, vol. 17, no. 2, pp. 1155–1169. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01022>
7. De Wispelaere K., Plessow P. N., Studt F. Toward Computing Accurate Free Energies in Heterogeneous Catalysis: a Case Study for Adsorbed Isobutene in H-ZSM-5. *ACS Physical Chemistry Au*, 2022, vol. 2, no. 5, pp. 399–406. <https://doi.org/10.1021/acsphyschemau.2c00020>
8. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. [et al.]. *Gaussian 16, Revision E.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
9. Simon S., Duran M., Dannenberg, J. J. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers? *Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 105, no. 24, pp. 11024–11031. <https://doi.org/10.1063/1.472902>
10. Setvin M., Buchholz M., Hou W., Zhang C., Stöger B., Hulva J., Simschitz T., Shi X., Pavelec J., Parkinson G. S., Xu M., Wang Y., Schmid M., Wöll C., Selloni A., Diebold U. A Multitechnique Study of CO Adsorption on the TiO₂ Anatase (101) Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 36, pp. 21044–21052. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07999>
11. Xia X., Busser W., Strunk J., Muhler M. Thermodynamics of Carbon Monoxide Adsorption on Polycrystalline Titania Studied by Static Adsorption Microcalorimetry. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 22, pp. 11063–11066. <https://doi.org/10.1021/la7014594>
12. Xia X., Naumann d'Alnoncourt R., Muhler M. Entropy of adsorption of carbon monoxide on energetically heterogeneous surfaces. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, vol. 91, pp. 167–172. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8440-x>
13. Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*. New York, 1984. 271 p.
14. Campbell C. T., Sprowl L. H., Árnadóttir L. Equilibrium Constants and Rate Constants for Adsorbates: Two-Dimensional (2D) Ideal Gas, 2D Ideal Lattice Gas, and Ideal Hindered Translator Models. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, no. 19, pp. 10283–10297. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00975>
15. Rezaee M., Mousavi Khoie S. M., Liu K. H. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm*, 2011, vol. 13, no. 16, pp. 5055–5061. <https://doi.org/10.1039/c1ce05185g>

Информация об авторах

Рагойжа Екатерина Георгиевна – старший преподаватель. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kateragojya@yandex.by. ORCID: 0000-0002-8344-8438.

Матулис Виталий Эдвардович – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitaly_matulis@lyceum.by. ORCID: 0000-0001-9714-9087.

Ивашкевич Олег Анатольевич – академик, д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivashkevich@bsu.by. ORCID: 0000-0002-5006-2715.

Ляхов Дмитрий Александрович – науч. сотрудник. Научно-технологический университет им. короля Абдаллы (23955, Тувал, Саудовская Аравия). E-mail: dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa. ORCID: 0000-0001-8034-9568.

Михельс Доминик – научный сотрудник. Научно-технологический университет им. короля Абдаллы (23955, Тувал, Саудовская Аравия). E-mail: dominik.michels@kaust.edu.sa.

Information about the authors

Ragojya Ekaterina G. – Senior Lecturer. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kateragojya@yandex.by. ORCID: 0000-0002-8344-8438.

Matulis Vitaly E. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitaly_matulis@lyceum.by. ORCID: 0000-0001-9714-9087.

Ivashkevich Oleg A. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivashkevich@bsu.by. ORCID: 0000-0002-5006-2715.

Lyakhov Dmitry A. – Researcher. King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) (23955, Thuwal, Saudi Arabia). E-mail: dmitry.lyakhov@kaust.edu.sa. ORCID: 0000-0001-8034-9568.

Michels Dominik – Researcher. King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) (23955, Thuwal, Saudi Arabia). E-mail: dominik.michels@kaust.edu.sa. ORCID: 0000-0002-1621-325X.

БИОЛОГИЯ
BIOLOGYУДК 577.3:577.1:631.8
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-46-54>Поступило в редакцию 08.12.2022
Received 08.12.2022**Н. Г. Аверина, С. М. Савина, А. В. Емельянова, И. А. Дремук, Ю. В. Прищепчик***Институт биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕГУЛЯЦИИ БИОСИНТЕЗА АНТОЦИАНОВ,
ФОТОСИНТЕЗА И МОРОЗОУСТОЙЧИВОСТЬ ПРОРОСТКОВ ОЗИМОЙ
ПШЕНИЦЫ, ОБРАБОТАННЫХ 5-АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТОЙ***(Представлено академиком И. Д. Волотовским)*

Аннотация. Установлено, что в обогащенных антоцианами coleoptiles озимой пшеницы сорта ЭтW5 экзогенная 5-аминолевулиновая кислота (АЛК) в 1,5 раза увеличила содержание антоцианов и повысила уровень экспрессии структурных (*PAL*, *CHS*) и регуляторного (*PAP-1*) генов пути биосинтеза антоцианов. В coleoptiles растений сорта Влади, содержащих в 33 раза меньшее количество антоцианов по сравнению с сортом ЭтW5, экспрессия *CHS* и *PAP-1* была снижена и дополнительно заингибирована с помощью АЛК. Таким образом, генетическая активность фенилпропаноидного и флавоноидного участков пути биосинтеза антоцианов показывает отчетливую сортоспецифичность и зависимость от уровня антоцианов. АЛК значительно снизила тепловую диссипацию энергии возбуждения в комплексах ФСII у обогащенного антоцианами сорта ЭтW5 и существенно повысила уровень этих процессов у сорта Влади. Отмечена сортоспецифичность в уровнях морозостойкости двух сортов – высокий (88 % выживших растений, подвергшихся действию температуры –8 °С в течение 5 ч) у сорта ЭтW5 и более низкий (80 %) у сорта Влади. АЛК повысила морозоустойчивость обоих сортов за счет увеличения содержания антоцианов и пролина в coleoptiles сорта ЭтW5 и большего содержания пролина у сорта Влади.

Ключевые слова: *Triticum aestivum* L., coleoptили, антоцианы, пролин, 5-аминолевулиновая кислота (АЛК), АЛК-дегидратаза, порфобилиногеназа, гены *PAL*, *CHS*, *PAP-1*, показатели фотосинтеза, морозоустойчивость

Для цитирования. Молекулярные механизмы регуляции биосинтеза антоцианов, фотосинтеза и морозоустойчивость проростков озимой пшеницы, обработанных 5-аминолевулиновой кислотой / Н. Г. Аверина [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 46–54. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-46-54>

Natalya G. Averina, Svetlana M. Savina, Anna V. Yemelyanova, Irina A. Dremuk, Yulia V. Prischepchik*Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***MOLECULAR MECHANISMS OF REGULATION OF ANTHOCYANINE BIOSYNTHESIS,
PHOTOSYNTHESIS, AND FROST RESISTANCE OF WINTER WHEAT SEEDLINGS TREATED
WITH THE 5-AMINOLEVULIC ACID***(Communicated by Academician Igor D. Volotovskiy)*

Abstract. It was found that in anthocyanin-enriched coleoptiles of winter wheat EtW5 variety, the exogenous 5-aminolevulinic acid (ALA) increased the content of anthocyanins by a factor of 1.5 and the expression level of structural (*PAL*, *CHS*) and regulatory (*PAP-1*) genes of the anthocyanin biosynthesis pathway. In coleoptiles of Vladi plants containing 33 times less anthocyanins compared to EtW5, the expression of *CHS* and *PAP-1* was reduced and additionally inhibited by ALA. Thus, the genetic activity of the phenylpropanoid and flavonoid sites of the anthocyanin biosynthesis pathway shows distinct variety specificity and a dependence on the level of anthocyanins. ALA significantly reduced the thermal dissipation of excitation energy in PSII complexes in the EtW5 variety enriched with anthocyanins and significantly increased the level of these processes in the Vladi variety. Variety-specificity was noted in the levels of frost resistance of two varieties – high (88 % of surviving plants exposed to a temperature of –8 °C for 5 hours) in the EtW5 variety and lower (80 %) in the Vladi

variety. ALA increased the frost resistance of both varieties due to an increase in the content of anthocyanins and proline in the coleoptiles of the EtW5 variety and a higher proline content in the Vladi variety.

Keywords: *Triticum aestivum* L., coleoptiles, anthocyanins, proline, 5-aminolevulinic acid (ALA), ALA-dehydratase, porphobilinogenase, genes *PAL*, *CHS*, *PAP-1*, photosynthesis parameters, frost resistance

For citation. Averina N. G., Savina S. M., Yemelyanova A. V., Dremuk I. A., Prischepchik Yu. V. Molecular mechanisms of regulation of anthocyanine biosynthesis, photosynthesis, and frost resistance of winter wheat seedlings treated with the 5-aminolevulinic acid. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 46–54 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-46-54>

Введение. Антоцианы представляют собой нефотосинтетические пигменты растений, относящиеся к классу вторичных метаболитов – флавоноидов. Они играют важную физиологическую и экологическую роль в развитии растений, их защите от патогенов и неблагоприятных факторов внешней среды [1]. Обладая мощной антиоксидантной активностью, антоцианы непосредственно участвуют в детоксикации свободных радикалов, способствуя тем самым формированию стрессоустойчивости растений, в том числе к низким температурам. Очищенные растворы антоцианов удаляют практически все виды активных форм кислорода и азота с эффективностью в четыре раза большей, чем аскорбат и α -токоферол [2]. Использование антоцианов в растениеводстве при выращивании хозяйственно ценных сельскохозяйственных культур, в частности озимых, может стать весьма эффективным способом повышения их холодо- и морозоустойчивости. В связи с этим представляет значительный интерес использование в сельскохозяйственном производстве индукторов накопления антоцианов в растениях.

5-Аминолевулиновая кислота (АЛК) – важнейший предшественник в системе биосинтеза тетрапирролов (хлорофиллов и гема), экологически безопасный природный регулятор роста растений и антистрессор, является также высокоэффективным индуктором накопления антоцианов. В литературе показано, что АЛК усиливает обусловленную антоцианами окраску плодов, улучшает не только товарный вид, но и вкусовые качества яблок, персиков, груш, китайской сливы [3]. В кожуре яблок и винограда, обработанных АЛК, отмечено повышение экспрессии генов ключевых ферментов системы биосинтеза антоцианов – фенилаланин аммиаклиазы (*PAL*), халконсинтазы (*CHS*), халконизомеразы (*CHI*), дигидрофлавонол-4-редуктазы (*DFR*) [2; 4]. Под действием экзогенной АЛК отмечено повышение экспрессии некоторых транскрипционных факторов, таких как *HY5*, который участвует в передаче светового сигнала и усиливает накопление антоцианов [5], а также *MdMYB10* и *MdMYB9*, контролирующие активность структурных генов и участвующие в синтезе антоцианов [4]. Отмечено положительное действие экзогенной АЛК на накопление антоцианов в важнейшей сельскохозяйственной культуре – озимом рапсе [5]. Вместе с тем отсутствуют данные о влиянии экзогенной АЛК на систему биосинтеза антоцианов и их содержание в злаковых культурах и связанную с этим устойчивость этих культур к стрессам.

Хорошим объектом для изучения роли обогащенных антоцианами разных тканей и органов растений в формировании их стрессоустойчивости является пшеница, для которой расшифрованы гены, контролирующие пигментацию отдельных ее органов, таких как колеоптили (*Rc*-гены), стебли (*Pc*), зерно (*R*), перикарп (*Pp*), пыльники (*Pan*) и др. [6], а также показана регуляторная природа этих генов [6]. Важная роль в формировании устойчивости растений к абиотическим и биотическим факторам внешней среды отводится колеоптилям пшеницы. Так, показана защитная роль антоцианов, содержащихся в колеоптилях проростков пшеницы, выращиваемых в присутствии ионов Cd [7]. Проростки близко изогенных линий пшеницы с интенсивно окрашенными в красный цвет колеоптилями и высоким содержанием антоцианов обладали большей устойчивостью к засухе по сравнению с растениями со слабо окрашенными органами и низким уровнем в них антоцианов [8]. Отмечена защита корневой системы и побегов от засухи в присутствии антоцианов в колеоптилях пшеницы, а также высокая устойчивость к заражению головней [8]. Особый интерес представляет озимая пшеница, зимостойкость которой является одной из важнейших характеристик ее адаптивности. Данные о наличии связи между содержанием антоцианов в колеоптилях и морозоустойчивостью растений пшеницы отсутствуют. В связи с этим представляло значительный интерес изучить влияние экзогенной АЛК на накопление антоцианов в сортах озимой пшеницы, характеризующихся красными и зелеными колеоптилями, на экс-

прессию в них структурных генов фенилпропаноидного и флавоноидного участков пути биосинтеза антоцианов – *PAL* и *CHS*, экспрессию регуляторного гена *PAP-I*, кодирующего транскрипционный фактор PAP1/ТаMYB75, участвующего в тканеспецифическом контроле экспрессии структурных генов биосинтеза антоцианов, а также на ряд фотосинтетических показателей и морозоустойчивость исследуемых сортов озимой пшеницы.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования служили колеоптилы 7–8-дневных проростков озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта ЭтW5, характеризующегося красной окраской колеоптилей, и сорта Влади, характеризующегося зеленой окраской колеоптилей. Семена пшеницы были предоставлены Республиканским унитарным предприятием «Научно-практический центр земледелия Национальной академии наук Беларуси». Семена предварительно замачивали в дистиллированной воде (контроль) или в растворе АЛК в концентрации 50 мг/л (вариант «АЛК») на 2 ч при температуре 25 ± 2 °С, затем их высаживали в грунт «Восторг» и выращивали в лабораторных условиях при температуре 25 ± 2 °С до 7–8-дневного возраста.

Содержание антоцианов определяли согласно методу [9]. Навеску 0,1 г колеоптилей растирали в охлажденной фарфоровой ступке в 0,5 мл дистиллированной воды, содержащей 1 % HCl. Остаток в ступке еще раз смывали 0,5 мл раствора. К экстракту добавляли 1 мл хлороформа и центрифугировали в течение 10 мин на центрифуге с охлаждением Sigma 1–15 K (Sigma Laborzentrifugen, Германия) при 3000 g и температуре 4 °С. В супернатанте измеряли оптическую плотность при 510 нм на спектрофотометре Solar PB 2201 (Беларусь). Содержание антоцианов рассчитывали в мкмольях на г сырой массы (в эквиваленте цианидин-3-глюкозида), используя коэффициент молярной экстинкции $29,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Количество хлорофилла (Хл) оценивали по спектрам поглощения ацетоновых экстрактов колеоптилей на спектрофотометре Uvikon-931 (Германия), используя формулы Шлыка [10].

Для определения содержания пролина навеску колеоптилей (0,1 г) растирали в 1 мл 3 %-ной сульфосалициловой кислоты и центрифугировали 10 мин при 18000 g на центрифуге с охлаждением Sigma 1-15 K. К 0,25 мл образовавшегося супернатанта добавляли равные объемы ледяной уксусной кислоты и кислого нингидринового реагента [11]. Полученные пробы инкубировали в течение 1 ч при 90 °С, используя термощейкер BIOSANTS-100 (BiosanLtd., Латвия). От оптической плотности раствора при 515 нм переходили к содержанию пролина, используя калибровочную кривую.

Уровень экспрессии генов *PAL*, *CHS* и *PAP-I* оценивали методом ПЦР в реальном времени с использованием термоциклера C1000 Touch с оптическим модулем CFX96 (Bio-Rad, США). Суммарную РНК выделяли из свежих колеоптилей с помощью Tri-reagent (Sigma-Aldrich, США) и количественно определяли с помощью спектрофотометра ND-2000 (Thermo Scientific, США). Для получения кДНК на матрице РНК использовали реакцию обратной транскрипции с применением обратной транскриптазы вируса мышиной лейкемии Молони. Синтез кДНК проводили с помощью набора реагентов ProtoScript II Reverse Transcriptase (New England BioLabsing, США) в амплификаторе MJ Mini (Bio-Rad, США). Реакцию ПЦР проводили с помощью 2,5-кратной реакционной смеси для ПЦР в реальном времени в присутствии EVA Green (Синтол, Россия) с использованием ген-специфичных праймеров для целевых генов *PAL* – CGCCGAGGCTATTGACATCT (прямой) и GTTCCTCACCGCTGTCTTCA (обратный), *CHS* – AAAGGCGATCAAGGAGTGGG (прямой) и GGCGAAGACCGAGCATCTTA (обратный), *PAP-I* – ACAAGAAGCGCCCTGAAACT (прямой) и ACAGCGTTGGACCTGATGAA (обратный) и гена нормализатора *act* – TGGACGTCACCAAC (прямой) и AGGTCAAGACGAAGGATGGC (обратный).

Выделение из растений белков ФСП, их электрофоретическое разделение в полиакриламидном геле, вестерн-блот анализ и оценку содержания выполняли как описано в [12]. Иммунодетекцию белков на нитроцеллюлозной мембране проводили с помощью антител на белок D1 реакционного центра и на белок Lhcb4 светособирающего комплекса ФСП (фирма Agrisera). Количество белков рассчитывали в относительных единицах по площади и интенсивности полос после их визуализации, используя программу TotalLab 2.01.

Активность АЛК-дегидратазы и порфобилиногеназы (ПБГ) (комплекса порфобилиногендеаминазы и уропорфириноген III-синтетазы) определяли как описано в [13]. Навеску 0,5 г колеоптилей растирали в охлажденных ступках в 1,5 мл 0,1 М Трис-НСl буфера (рН 8,2), содержащего 0,2 М $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а также 0,05 М ДТТ. Гомогенат фильтровали через капроновую ткань и к 0,5 мл добавляли 2 мл 0,1 М Трис-НСl буфера (рН 8,2), 0,2 мл 0,2 М $MgCl_2$, 0,2 мл 0,05 М ДТТ, 0,6 мл H_2O и 0,5 мл раствора АЛК (опыт) или H_2O (контроль). Полученные пробы инкубировали 2 ч при 37 °С. Реакцию останавливали, добавляя 0,8 мл смеси 3 М трихлоруксусной кислоты: 0,2 М $MgCl_2$ (1 : 1, V : V). Для определения ПБГ к 2 мл раствора добавляли 2 мл модифицированного реагента Эрлиха и определяли оптическую плотность раствора при 553 нм. Использовали молярный коэффициент экстинкции $6,2 \cdot 10^4$ (М · см)⁻¹. Количество ПБГ, превратившегося в уропорфириноген III под действием порфобилиногеназы, определяли, добавляя к раствору 2 мл 5-нормального НСl и через 10 мин регистрировали оптическую плотность при 406 нм. Использовали молярный коэффициент экстинкции $530 \cdot 10^3$ (М · см)⁻¹.

Для оценки влияния АЛК на устойчивость проростков к отрицательным температурам 8-дневные проростки помещали в климатическую камеру (ClimaCell, Чехия) и выдерживали при температуре –8 °С в течение 5 ч. Затем проростки переносили в нормальные условия выращивания при $+25 \pm 2$ °С на 24 ч и оценивали процент выживших или погибших проростков на следующие сутки.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета программ Excel 2010 и программы Bio-Rad CFX Maestro. Различия считали статистически достоверными при $p \leq 0,05$. Результаты анализа представляли в виде относительной нормализованной экспрессии в отн. ед. (относительно контрольного варианта для сорта ЭтW5).

Результаты и их обсуждение. В качестве объектов исследования были выбраны два сорта озимой пшеницы, различающиеся по окраске колеоптилей: сорт ЭтW5 с красной окраской и сорт Влади с зеленой окраской колеоптилей.

Оценка содержания антоцианов в колеоптилях 8-дневных проростков двух сортов озимой пшеницы показала, что у сорта ЭтW5 оно составило в среднем 412 ± 52 мкмоль/г сырой массы, что практически в 33 раза превышало таковое в сорте Влади с зелеными колеоптилями – $12,5 \pm 1,2$ мкмоль/г сырой массы. Под действием экзогенной АЛК колеоптили проростков сорта ЭтW5 приобретали более интенсивное красное окрашивание ткани, что было обусловлено повышением содержания в них антоцианов в 1,5 раза по сравнению с контролем. Напротив, в сорте Влади визуальных изменений в окраске колеоптилей под действием АЛК не было зафиксировано. Среднее содержание антоцианов в колеоптилях этого сорта оставалось низким и было в 27 раз ниже по сравнению с данным показателем в сорте ЭтW5.

С целью выявления взаимосвязи между способностью к накоплению антоцианов под действием экзогенной АЛК и экспрессией ряда структурных и регуляторных генов пути биосинтеза антоцианов в исследуемых сортах озимой пшеницы методом ПЦР в реальном времени оценивали уровни экспрессии структурных генов – *PAL* и *CHS*, а также гена *PAP-1*, кодирующего транскрипционный фактор PAP1/TaMYB75.

Уровень относительной нормализованной по актину экспрессии гена *PAL* в колеоптилях контрольных, не обработанных АЛК растений сортов ЭтW5 и Влади, был примерно одинаков, хотя сорт Влади показал на 12,5 % более низкий уровень экспрессии – $0,96 \pm 0,10$ и $0,84 \pm 0,14$ соответственно. Экзогенная АЛК увеличила экспрессию гена *PAL* в сорте ЭтW5 в 1,46 раза, но не изменила уровень экспрессии *PAL* в колеоптилях растений сорта Влади – $0,89 \pm 0,24$ (вариант «АЛК») (рис. 1, а). Таким образом, при выращивании растений пшеницы на воде уровень экспрессии гена *PAL* не зависел от сорта и содержания антоцианов в колеоптиях. Действие экзогенной АЛК показало сортоспецифичность и усилило экспрессию *PAL* в растениях сорта ЭтW5, колеоптили которых были обогащены антоцианами.

Уровень относительной экспрессии структурного гена *CHS* в колеоптилях контрольных растений сорта ЭтW5 был в 1,6 раз выше такового у сорта Влади – $0,94 \pm 0,08$ и $0,59 \pm 0,14$ соответственно. Экзогенная АЛК значительно (в 18 раз) увеличила экспрессию гена *CHS* в красных колеоптилях сорта ЭтW5 ($16,84 \pm 4,78$) и на 43 % снизила уровень экспрессии гена в колеоптилях сорта Влади ($0,34 \pm 0,16$) (рис. 1, б).

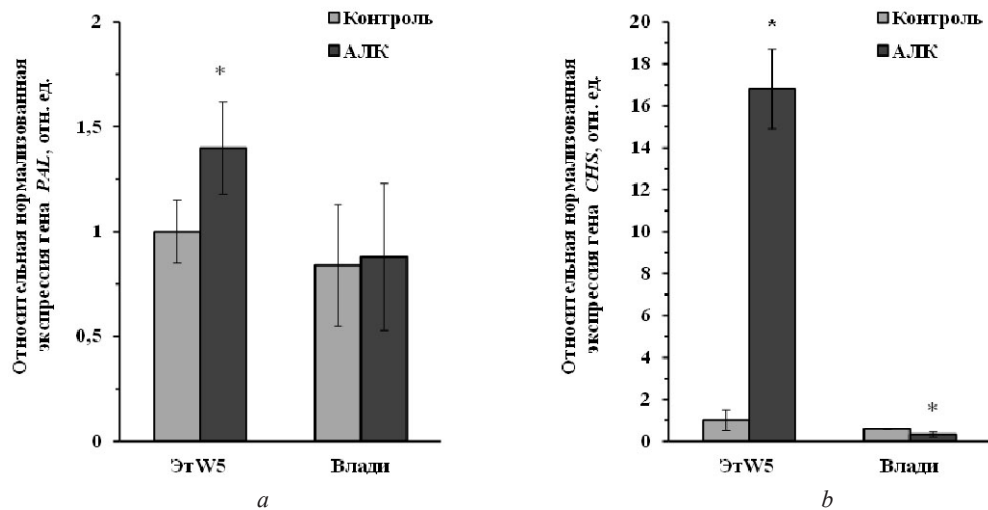


Рис. 1. Влияние экзогенной АЛК в концентрации 50 мг/л на экспрессию генов *PAL* (a) и *CHS* (b) в coleoptилях озимой пшеницы сортов ЭтW5 и Влади. За 100 % принят уровень экспрессии генов *PAL* и *CHS* в coleoptилях контрольных растений сорта ЭтW5. * – различия по сравнению с контролем достоверны при $p \leq 0,05$

Fig. 1. The effect of exogenous ALA at a concentration of 50 mg/l on the expression of the *PAL* (a) and *CHS* (b) genes in coleoptiles of winter wheat varieties EtW5 and Vladi. The level of expression of the *PAL* and *CHS* genes in the coleoptiles of control plants of the EtW5 variety was taken as 100 %. * – differences compared to control are significant at $p \leq 0.05$

Анализ экспрессии регуляторного гена *PAP-1*, кодирующего транскрипционный фактор PAP1/TaMYB75, который контролирует тканеспецифическую экспрессию структурных генов биосинтеза антоцианов, показал, что уровень экспрессии гена в coleoptилях контрольных растений пшеницы сорта ЭтW5 был на порядок выше, чем уровень экспрессии данного гена в зеленых coleoptилях сорта Влади – $0,91 \pm 0,23$ и $0,09 \pm 0,03$ соответственно (рис. 2).

Под действием экзогенной АЛК наблюдали возрастание в 1,4 раза экспрессии *PAP-1* в coleoptилях растений сорта ЭтW5 – $1,27 \pm 0,24$. При этом в coleoptилях растений сорта Влади, обработанных АЛК, экспрессию гена *PAP-1* детектировать не удалось.

Таким образом, при выращивании растений пшеницы в контрольных условиях на воде в обогащенных антоцианами красных coleoptилях сорта ЭтW5 отмечена более высокая экспрессия структурного гена флавоноидного участка пути биосинтеза антоцианов – *CHS*, и регуляторного гена *PAP1/TaMYB75*, по сравнению с зелеными coleoptилями растений сорта Влади. Действие

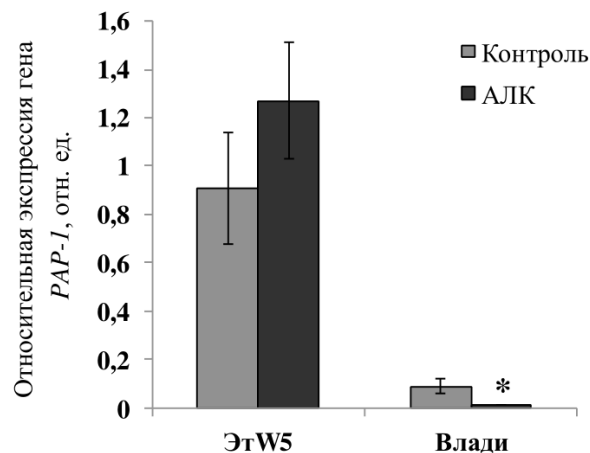


Рис. 2. Влияние экзогенной АЛК в концентрации 50 мг/л на экспрессию гена *PAP-1* в coleoptилях озимой пшеницы сортов ЭтW5 и Влади. * – различия по сравнению с контролем достоверны при $p \leq 0,05$

Fig. 2. The effect of exogenous ALA at a concentration of 50 mg/l on the expression of the *PAP-1* gene in coleoptiles of winter wheat varieties EtW5 and Vladi. * – differences compared to control are significant at $p \leq 0.05$

экзогенной АЛК, положительное в случае экспрессии генов биосинтеза антоцианов в колеоптилях пшеницы сорта ЭтW5 и отрицательное у сорта Влади, является сортоспецифичным и определяется начальным уровнем содержания антоцианов в ткани.

Основываясь на предположении о том, что две метаболические системы – синтез Хл и антоцианов противоположным образом реагируют на пластидно-ядерную сигнализацию, запускаемую активными формами кислорода, генерируемыми в присутствии экзогенной АЛК [14], была дана оценка ряда фотосинтетических показателей – содержание Хл *a*, *b*, активности участвующих в их синтезе ферментов – АЛК-дегидратазы и порфобилиногеназы, корового белка Д-1 и белка Lhcb-4 ФСII, а также активность фотосинтеза.

В 7-дневных проростках ЭтW5 среднее содержание Хл *a* в колеоптилях составило 323 ± 20 мкг/г сырой массы и Хл *b* 118 ± 23 мкг/г сырой массы. У сорта Влади содержание Хл *a* и *b* составило в среднем 80 % от такового у сорта ЭтW5 – 260 ± 15 мкг/г сырой массы Хл *a* и 91 ± 15 мкг/г сырой массы Хл *b*, при том, что активность участвующих в образовании Хл ферментов – АЛК-дегидратазы и ПБГ-азы практически не отличалась (111 и 103 %) от активности ферментов у сорта ЭтW5, принятых за 100 %. В обработанных АЛК растениях сорта ЭтW5 содержание Хл *a* и *b* снизилось на 19 и 16 % соответственно, в то время как у сорта Влади лишь на 4 и 8 %, т. е. практически не изменилось. Экзогенная АЛК не повлияла на активность АЛК-дегидратазы и ПБГ-азы у сорта ЭтW5 и снизила активность ферментов на 25 и 16 % у сорта Влади. Снижение под действием АЛК содержания Хл и параллельное возрастание содержания антоцианов в колеоптилях сорта ЭтW5 подкрепляет гипотезу о том, что тетрапиррол-зависимая генерация АФК через пластидно-ядерную сигнализацию оказывает противоположное действие на две метаболические системы – синтез антоцианов и синтез Хл, что согласуется с результатами, представленными в работе профессора Гримма и соавт. [15].

Оценка ряда фотосинтетических показателей в колеоптилях контрольных растений двух сортов показала незначительные различия этих характеристик друг от друга (таблица). Так, если значения этих показателей у сорта ЭтW5 принять за 100 %, то у сорта Влади содержание корового белка Д-1 и белка Lhcb-4 ФСII составило 113 и 108 %, максимальный квантовый выход ФСII (Fv/Fm) – 103 %, что совпадает с данными о коэффициенте фотохимического тушения флуоресценции хлорофилла qP – 95 % и скорости транспорта электронов через ФСII – 99 %. Коэффициенты нефотохимического тушения флуоресценции ФСII по показателям NPQ и qN составили у сорта Влади соответственно 98 и 96 % по сравнению с сортом ЭтW5. Разница в содержании Хл около 20 % между контрольными растениями обоих сортов, а также между растениями, обработанными АЛК, практически не сказалась на максимальном квантовом выходе ФСII (Fv/Fm), что совпадает с результатами, отметившими неизменность показателя Fv/Fm вплоть до значительного (в 3–5 раз) уменьшения содержания Хл в листе¹. Полученные результаты свидетельствуют о высокой фотохимической активности ФСII в колеоптилях обоих сортов и независимости этого процесса от исходного содержания антоцианов в колеоптилях. Вместе с тем экзогенная АЛК на 18 % (NPQ) и на 14 % (qN) снизила коэффициенты нефотохимического тушения флуоресценции в колеоптилях сорта ЭтW5 и на 41 и 27 % повысила эти показатели у сорта Влади, снизив, таким образом, тепловую диссипацию энергии возбуждения в комплексах ФСII у сорта, обогащенного антоцианами, и существенно повысила уровень этих процессов у сорта Влади (таблица), поддерживая представление о том, что наличие антоцианов в значительной степени защищает фотосинтетический аппарат от реакций фотоингибирования.

Была проведена оценка морозоустойчивости изучаемых сортов, контрастных по содержанию антоцианов. Проростки озимой пшеницы в возрасте восьми дней выдерживали в течение 5 ч при температуре -8 °С и подсчитывали потерявшие тургор стебли сразу после выноса растений из климатической камеры и процент погибших проростков на следующие сутки. Оба сорта показали разную морозоустойчивость – высокую в случае ЭтW5 (88 % выживших проростков) и более низкую у сорта Влади (80 % выживших проростков). При предварительном замачивании семян пше-

¹ Калмацкая О. А. Флуоресцентные показатели листьев растений: влияние условий освещения и обработки физиологическими веществами: дис. ... канд. физ.-мат. М., 2017.

Абсолютные и относительные значения параметров индукции флуоресценции хлорофилла ФСII

Absolute and relative values of PSII chlorophyll fluorescence induction parameters

Параметр Parameter	Вариант Variant			
	ЭтW5, вода	ЭтW5, АЛК	Влади, вода	Влади, АЛК
Fv/Fm	0,729 ± 0,022 100 %	0,762 ± 0,007 104 %	0,752 ± 0,001 100 %	0,752 ± 0,008 100 %
qP	0,903 ± 0,034 100 %	0,861 ± 0,030 95 %	0,857 ± 0,023 100 %	0,798 ± 0,001 93 %
NPQ	0,210 ± 0,028 100 %	0,172 ± 0,013 82 %	0,207 ± 0,057 100 %	0,293 ± 0,047* 141 %
qN	0,217 ± 0,020 100 %	0,187 ± 0,018 86 %	0,208 ± 0,047 100 %	0,264 ± 0,018* 127 %
ETR(II)	33,99 ± 0,037 100 %	32,25 ± 3,425 95 %	33,74 ± 1,313 100 %	30,40 ± 0,150 90 %

Примечание. * – Различия достоверны, $p < 0,05$.

Note. * – The differences are significant, $p < 0.05$.

ницы в растворе АЛК в концентрации 50 мг/л морозоустойчивость обоих сортов повышалась. Так, выживаемость проростков сорта ЭтW5 через сутки после действия отрицательной температуры составила 97 ± 1 %, а сорта Влади – 93 ± 3 %. Небольшие различия в морозоустойчивости изучаемых сортов озимой пшеницы, существенно различающихся по содержанию в колеоптилях растений антоцианов, может свидетельствовать и о других механизмах формирования устойчивости к отрицательным температурам, не связанных с содержанием антоцианов. Известно, что под действием экзогенной АЛК в ряде сельскохозяйственных культур, таких, например, как ячмень и озимый рапс, возрастает содержание универсального стресс-протектора пролина [5], выполняющего целый ряд защитных функций, участвуя в качестве тушителя синглетного кислорода и H_2O_2 , а также перехватчика свободных радикалов. В колеоптилях контрольных растений сорта ЭтW5 уровень пролина (89 ± 18 мкг/г сырой массы) составил лишь 42 % по сравнению с таковым у сорта Влади (212 ± 15 мкг/г сырой массы), что указывает на положительную роль антоцианов в поддержании морозоустойчивости растений этого сорта. Предварительное замачивание семян в растворе АЛК приводило к одинаковому возрастанию содержания пролина в колеоптилях ЭтW5 и Влади – в 1,43 и 1,36 раза соответственно, а в колеоптилях сорта ЭтW5 еще и возрастанию содержания антоцианов в 1,5 раза. Несомненно, что оба фактора, и антоцианы и пролин, играют положительную роль в формировании морозоустойчивости. По-видимому, в условиях низкого уровня антоцианов в растениях сорта Влади основную роль в морозоустойчивости растений играет универсальный антистрессор пролин, который в условиях стресса берет на себя функцию основного защитного агента.

Таким образом, в колеоптилях растений озимой пшеницы сорта ЭтW5, обогащенных антоцианами, экзогенная АЛК простимулировала накопление этих пигментов и повысила уровень экспрессии структурных (*PAL*, *CHS*) и регуляторного (*PAP-1*) генов пути биосинтеза антоцианов. В колеоптилях растений сорта Влади, выращенных на воде и содержащих в 33 раза меньшее количество антоцианов по сравнению с сортом ЭтW5, экспрессия *CHS* и *PAP-1* была снижена и дополнительно заингибирована с помощью АЛК. Таким образом, в обработанных АЛК растениях озимой пшеницы генетическая активность фенилпропаноидного и флавоноидного участков пути биосинтеза антоцианов показывает отчетливую сортоспецифичность и зависимость от уровня антоцианов. Разница в содержании антоцианов и Хл между растениями двух сортов практически не сказалась на активности участвующих в хлорофиллообразовании ферментов – АЛК-дегидратазы и порфобилиногеназы, а также на важнейших показателях фотосинтетической активности – содержании корового белка Д-1 и Lhcb-4 ФСII, максимальном квантовом выходе ФСII (Fv/Fm), коэффициенте фотохимического тушения флуоресценции хлорофилла qP, скорости транспорта электронов через ФСII и на коэффициентах нефотохимического тушения

флуоресценции ФСII по показателям NPQ и qN. АЛК практически не повлияла на основные показатели фотосинтетической активности – Fv/Fm и qP, но значительно снизила тепловую диссипацию энергии возбуждения в комплексах ФСII у обогащенного антоцианами сорта ЭтW5 и существенно повысила уровень этих процессов у сорта Влади. Отмечена сортоспецифичность в уровнях морозостойкости двух сортов – высокий (88 % выживших растений, подвергшихся действию температуры –8 °С в течение 5 ч) у сорта ЭтW5 и более низкий (80 %) у сорта Влади. АЛК повысила морозоустойчивость обоих сортов соответственно до величин 97 ± 1 и 93 ± 3 % за счет увеличения содержания антоцианов и пролина в колеоптилях сорта ЭтW5 и значительно, в 2,3 раза большего, содержания пролина у сорта Влади. По-видимому, в условиях низкого уровня антоцианов в растениях сорта Влади основную роль в морозоустойчивости растений играет универсальный антистрессор пролин, который в условиях стресса берет на себя функцию основного защитного агента.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (договор № Б20ГРМГ-001). Авторы также выражают благодарность канд. биол. наук, доценту С. И. Гордею – руководителю отдела озимых зерновых культур в РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по земледелию» за предоставление семян сортов озимой пшеницы.

Acknowledgements. The work was supported by the BRFFR (contract no. Б20ГРМГ-001). The authors also express their sincere gratitude to Ph. D. (Biology), Associate Professor S. I. Gordey – Head of the Department of winter grain crops in RUE “Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Agriculture” for providing seeds of winter wheat varieties.

Список использованных источников

- Peer, W. A. Flavonoids as Signal Molecules: Targets of Flavonoid Action / W. A. Peer, A. S. Murphy // *The Science of Flavonoids*. – 2008. – P. 239–268. https://doi.org/10.1007/978-0-387-28822-2_9
- Zhao, H. J. Protective effects of exogenous antioxidants and phenolic compounds on photosynthesis of wheat leaves under high irradiance and oxidative stress / H. J. Zhao, Q. Zou // *Photosynthetica*. – 2002. – Vol. 40, N 4. – P. 523–527. <https://doi.org/10.1023/a:1024339716382>
- 5-Aminolevulinic acid affects fruit coloration, growth, and nutrition quality of *Litchi chinensis* Sonn. cv. Feizixiao in Hainan, tropical China / S. Feng [et al.] // *Sci. Hortic.* – 2015. – Vol. 193. – P. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.07.010>
- Zhang, Zh. Effects of 5-aminolevulinic acid on Anthocyanin synthesis in *Vitis Vinifera* ‘Crimson Seedless’ grapes at the transcriptomics level / Zh. Zhang // *J. Horticultural Sci. Biotechnol.* – 2021. – Vol. 96, N 6. – P. 797–807. <https://doi.org/10.1080/14620316.2021.1930589>
- Молекулярно-генетические механизмы регуляции дигидрофлавонол редуктазы и транскрипционного фактора HY5 экзогенной 5-аминолевулиновой кислотой в проростках озимого рапса / Н. Г. Аверина [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 3. – С. 317–324. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-317-324>
- Молекулярно-генетические механизмы формирования окраски плодов и семян растений / В. Ф. Аджиева [и др.] // Вавиловский журн. генетики и селекции. – 2015. – Т. 19, № 5. – С. 561–573. <https://doi.org/10.18699/vj15.073>
- Shoeva, O. Yu. Anthocyanins participate in the protection of wheat seedlings against cadmium stress / O. Yu. Shoeva, E. K. Khlestkina // *Cereal Research Communications*. – 2018. – Vol. 46, N 2. – P. 242–252. <https://doi.org/10.1556/0806.45.2017.070>
- Anthocyanins participate in protection of wheat seedlings from osmotic stress / O. Yu. Shoeva [et al.] // *Cereal Research Communications*. – 2017. – Vol. 45, N 1. – P. 47–56. <https://doi.org/10.1556/0806.44.2016.044>
- Mabry, T. J. The systematic identification of flavonoids / T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas. – Berlin: Heidelberg, 1970. – P. 261–266. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-88458-0>
- Шлык, А. А. О спектрофотометрическом определении хлорофиллов *a* и *b* / А. А. Шлык // Биохимия. – 1968. – Т. 33, вып. 2. – С. 275–285.
- Misra, N. Effect of Salt Stress on Proline Metabolism in Two High Yielding Genotypes of Green Gram / N. Misra, A. K. Gupta // *Plant Sci.* – 2005. – Vol. 169, N 2. – P. 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2005.02.013>
- Kruse E., Mock H.-P., Grimm B. Coproporphyrinogen III oxidase from barley and tobacco – sequence analysis and initial expression studies / E. Kruse, H.-P. Mock, B. Grimm // *Planta*. – 1995. – Vol. 196. – P. 796–803. <https://doi.org/10.1007/bf01106776>
- Shemin, D. Delta-aminolevulinic acid dehydrase from *Rhodospseudomonas sphaeroides* / D. Shemin // *Methods in Enzymology* / eds. S. P. Colowick, N. O. Koplman. – Academic Press, 1962. – Vol. 5. – P. 883–884. [https://doi.org/10.1016/s0076-6879\(62\)05333-1](https://doi.org/10.1016/s0076-6879(62)05333-1)
- Аверина, Н. Г. Метаболические перестройки и регуляция биосинтеза антоцианов в растениях озимого рапса (*Brassica napus* L.) под действием 5-аминолевулиновой кислоты / Н. Г. Аверина, А. В. Емельянова // Сб. тез. конф. «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем». – Минск, 2022. – С. 49.
- The genomes uncoupled – dependent signaling pathway coordinates plastid biogenesis with the synthesis of anthocyanins / A. S. Richter [et al.] // *Phil. Trans. R. Soc. B*. – 2020. – Vol. 375, N 1801. – P. 1–13. <https://doi.org/10.1098/rstb.2019.0403>

References

1. Peer W. A., Murphy A. S. Flavonoids as Signal Molecules: Targets of Flavonoid Action. *The Science of Flavonoids*, 2008, pp. 239–268. https://doi.org/10.1007/978-0-387-28822-2_9
2. Zhao H. J., Zou Q. Protective effects of exogenous antioxidants and phenolic compounds on photosynthesis of wheat leaves under high irradiance and oxidative stress. *Photosynthetica*, 2002, vol. 40, no. 4, pp. 523–527. <https://doi.org/10.1023/a:1024339716382>
3. Feng S., Li M. F., Wu F., Li W.-L., Li S.-P. 5-Aminolevulinic acid affects fruit coloration, growth, and nutrition quality of *Litchi chinensis* Sonn. cv. Feizixiao in Hainan, tropical China. *Scientia Horticulturae*, 2015, vol. 193, pp. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.07.010>
4. Zhang Zh., Liu L., Chang X., He W., Liu J., Zhao B., Sun J. Effects of 5-aminolevulinic acid on Anthocyanin synthesis in *Vitis Vinifera* ‘Crimson Seedless’ grapes at the transcriptomics level. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 2021, vol. 96, no. 6, pp. 797–807. <https://doi.org/10.1080/14620316.2021.1930589>
5. Averina N. G., Yemelyanova H. V., Kaliaha T. G., Savina S. M. Molecular-genetic mechanisms of regulation of digydroflavonol reductase and transcription factor HY5 by exogenous 5-aminolevulinic acid in winter rape plants. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 3, pp. 317–324 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-3-317-324>
6. Adzhieva V. F., Babak O. G., Shoeva O. Y., Kilchevsky A. V., Khlestkina E. K. Molecular-genetic mechanisms underlying fruit and seed coloration in plants. *Vavilovskii Zhurnal Genetiki i Seleksii = Vavilov Journal of Genetics and Breeding*, 2015, vol. 19, no. 5, pp. 561–573. <https://doi.org/10.18699/vj15.073>
7. Shoeva O. Yu., Khlestkina E. K. Anthocyanins participate in the protection of wheat seedlings against cadmium stress. *Cereal Research Communications*, 2018, vol. 46, no. 2, pp. 242–252. <https://doi.org/10.1556/0806.45.2017.070>
8. Shoeva O. Yu., Gordeeva E. I., Arbuzova V. S., Khlestkina E. K. Anthocyanins participate in protection of wheat seedlings from osmotic stress. *Cereal Research Communications*, 2017, vol. 45, no. 1, pp. 47–56. <https://doi.org/10.1556/0806.44.2016.044>
9. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas M. B. *The systematic identification of flavonoids*. Berlin, Heidelberg, 1970, pp. 261–266. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-88458-0>
10. Shlyk A. A. On spectrophotometric determination of chlorophylls *a* and *b*. *Biokhimiya = Biochemistry*, 1968, vol. 33, no. 2, pp. 275–285.
11. Misra N., Gupta A. K. Effect of Salt Stress on Proline Metabolism in Two High Yielding Genotypes of Green Gram. *Plant Science*, 2005, vol. 169, no. 2, pp. 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2005.02.013>
12. Kruse E., Mock H.-P., Grimm B. Coproporphyrinogen III oxidase from barley and tobacco – sequence analysis and initial expression studies. *Planta*, 1995, vol. 196, pp. 796–803. <https://doi.org/10.1007/bf01106776>
13. Shemin D. Delta-aminolevulinic acid dehydrase from *Rhodospseudomonas sphaeroides*. Colowick S. P., Koplan N. O., eds. *Methods in Enzymology*. Academic Press, 1962, vol. 5, pp. 883–884. [https://doi.org/10.1016/s0076-6879\(62\)05333-1](https://doi.org/10.1016/s0076-6879(62)05333-1)
14. Averina N. G., Emel'yanova A. V. Metabolic rearrangements and regulation of anthocyanin biosynthesis in winter rape-seed plants (*Brassica napus* L.) under the influence of 5-aminolevulinic acid. *Molekulyarnye, membrannye i kletochnye osnovy funktsionirovaniya biosistem: sbornik tezisov konferentsii* [Molecular, membrane and cellular basis of the functioning of biosystems: Collection of abstracts from the conference]. Minsk, 2022, pp. 49 (in Russian).
15. Richter A. S., Tohge T., Femie A. R., Grimm B. The genomes uncoupled – dependent signaling pathway coordinates plastid biogenesis with the synthesis of anthocyanins. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2020, vol. 375, no. 1801, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1098/rstb.2019.0403>

Информация об авторах

Аверина Наталья Георгиевна – д-р биол. наук, гл. науч. сотрудник, профессор. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: averina@ibp.org.by

Савина Светлана Михайловна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetlanapavluchkova@yandex.ru

Емельянова Анна Викторовна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yashchuk.anna@mail.ru

Дремук Ирина Александровна – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinadremuk@yandex.ru

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

Information about the authors

Averina Natalya G. – D. Sc. (Biology), Chief Researcher, Professor. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: averina@ibp.org.by

Savina Svetlana M. – Ph. D. (Biology), Senior Researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlanapavluchkova@yandex.ru

Emelyanova Anna V. – Ph. D. (Biology), Senior Researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yashchuk.anna@mail.ru

Dremuk Irina A. – Ph. D. (Biology), Senior Researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinadremuk@yandex.ru

Prishchepchik Yulia V. – Junior Researcher. Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yuliya_prishchepchik@mail.ru

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

УДК 577.472
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-55-60>

Поступило в редакцию 14.04.2023
Received 14.04.2023

В. И. Разлуцкий

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по биоресурсам,
Минск, Республика Беларусь*

ОЦЕНКА МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОПУЛЯЦИЯХ ВЕТВИСТОУСЫХ РАКООБРАЗНЫХ (CLADOCERA)

(Представлено членом-корреспондентом В. П. Семенченко)

Аннотация. Изменение численности популяции (r) в локальном местообитании определяется соотношением между рождаемостью и смертностью, а также миграционными процессами. В естественных популяциях, включая Cladocera, r определяется как разность логарифмов ее величин, наблюдающихся в конце и начале интервала времени. При таком способе оценки миграционные процессы уже включены в конечную величину численности. Врожденная скорость изменения численности (r_{\max}) может быть определена по данным о возрастной смертности и плодовитости методом таблиц жизни. Между r_{\max} , временем начала репродукции (D_{repr}) и средней плодовитостью самок за период репродукции (mean_m_x) обнаружена тесная связь ($R^2 = 0,867$). Величина D_{repr} установлена для большинства Cladocera, аналог mean_m_x легко определяется в их естественных популяциях, что позволяет оценить возможную скорость изменения численности (r_{calc}). Разница между r и r_{calc} может быть использована для оценки миграционных процессов. Если эта разница положительная, значит из популяции идет эмиграция особей, если отрицательная – приток иммигрантов.

Ключевые слова: Cladocera, эксперименты таблиц жизни, скорость изменения численности популяции, миграционные процессы

Для цитирования. Разлуцкий, В. И. Оценка миграционных процессов в популяциях ветвистоусых ракообразных (Cladocera) / В. И. Разлуцкий // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 55–60. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-55-60>

Vladimir I. Razlutskiy

Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Bioresources, Minsk, Republic of Belarus

EVOLUTION OF MIGRATION PROCESSES IN CLADOCERA POPULATIONS

(Communicated by Corresponding Member Vitaly P. Semchenko)

Abstract. An intrinsic rate of population increase (r) in a local habitat is determined by the birth-to-death ratio and by migration processes. In natural populations, including Cladocera, r is estimated as the logarithm difference of population densities at the end and at the beginning of time interval. Under this method of evaluation, migration processes are already included in the final population density. A realized intrinsic rate of population increase (r_{\max}) can be determined from the data on age-related mortality and fecundity by the life table method. The high regression relation ($R^2 = 0.867$) was found between r_{\max} , the first time of reproduction (D_{repr}) and mean fecundity during the reproduction period (mean_m_x). D_{repr} is known for most of Cladocera, the mean_m_x analog can be easily determined in their natural populations; these parameters can be used to evaluate a possible intrinsic rate of population increase (r_{calc}). The differences between r and r_{calc} can be used to evaluate migration processes. If these differences are positive, then individuals are emigrating from the population, if they are negative, then there occurs the influx of immigrants.

Keywords: Cladocera, life table experiments, intrinsic rate of population increase, migration processes

For citation. Razlutskiy V. I. Evolution of migration processes in Cladocera populations. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 55–60 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-55-60>

Введение. Изменение численности любой популяции в локальном местообитании определяется соотношением поступления новых особей за счет рождаемости и их убыли за счет смертности, а также миграционными процессами, т. е. дополнительным поступлением извне,

или перемещением в другие местообитания. Для зоопланктона применяются методы для оценки рождаемости и смертности. Наиболее точно рождаемость оценивается по формуле Палохеймо [1–3]. Смертность рассчитывается по разности между рождаемостью и скоростью изменения численности популяции. При оценке последней возникают наибольшие ошибки вследствие высокой вариабельности численности различных видов кладоцер в отдельных повторностях отбора проб и в различных участках акватории водоемов, а также дополнительного поступления особей из покоящихся стадий¹. В случае дополнительного притока особей наблюдается такое явление как «отрицательная смертность», когда скорость изменения численности превышает рождаемость. В естественных популяциях удельная скорость изменения численности определяется как разность логарифма ее величины, наблюдающейся в конце и начале интервала времени:

$$r = (\ln(N_t) - \ln(N_0)) / t. \quad (1)$$

Но при таком способе оценки количество иммигрантов уже включено в N_t . Есть другой способ оценки изменения численности и других параметров популяции при определенных условиях – метод таблиц жизни [4]. Он широко применяется и для изучения различных аспектов жизненного цикла и демографических процессов в популяциях ветвистоусых ракообразных, влияния на популяционные характеристики различных факторов, конкурентных отношений между видами и т. д. [5–10]. Определив скорость изменения численности таким способом ее можно использовать для оценки миграционных процессов, сравнивая с величинами, рассчитанными по разности величин численности в начале и конце интервала времени (1). Если эта разница положительная, то из популяции идет эмиграция особей, если отрицательная – приток иммигрантов.

Материалы и методы исследования. Удельное изменение численности популяции описывается уравнением

$$r(t) = b(t) - d(t) + i(t) - e(t), \quad (2)$$

где b , d , i и e – удельные рождаемость, смертность, иммиграция и эмиграция соответственно.

Данные таблиц жизни позволяют оценить различные демографические характеристики, в том числе и скорость изменения численности (r_{\max}) при данной возрастной плодовитости и смертности по уравнению Эйлера:

$$\sum_x l_x m_x e^{-rx} = 1, \quad (3)$$

где x – возраст; e – основание натурального логарифма.

В течение сезона вегетации популяции Cladocera представлены практически только партеногенетическими самками, которые в течение жизни продуцируют несколько пометов молоди. Величины r_{\max} определяются в основном временем начала репродукции и размером первых пометов молоди [5; 11]. В естественных условиях легко установить популяционную плодовитость, которая представляет собой отношения количества яиц у самок определенного вида к их численности. Этот показатель практически является аналогом усредненной величины m_x из уравнения Эйлера. В естественных водоемах маловероятно, что самки кладоцер доживают до естественной смерти из-за пресса визуальных хищников, направленного на избирательное потребление наиболее крупных и заметных (с кладками яиц) особей [12]. Время начала репродукции установлено для многих видов в различных экспериментальных исследованиях [11] и для ее определения требуется значительно меньше времени, чем для проведения экспериментов таблиц жизни на протяжении всего жизненного цикла. Продолжительность жизни у кладоцер может составлять от нескольких дней до 1–2 месяцев. Учитывая выше сказанное, можно предполагать наличие связи врожденной скорости изменения численности кладоцер с такими параметрами, как время начала репродукции ($D_{\text{репр}}$) и величина средней плодовитости самок за период репродукции

¹Разлуцкий В. И. Оценка динамических характеристик Cladocera и их связь с факторами среды: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Минск, 1995. – 20 с.

(mean_m_x) в экспериментах методом таблиц жизни. При наличии такой связи используя аналогичные показатели популяций кладоцер в природных водоемах можно рассчитывать скорость изменения численности популяции в естественных условиях.

Для установления связи между врожденной скоростью изменения численности (r_{max}) и средней величиной возрастной плодовитости (mean_m_x) использовались собственные и опубликованные данные таблиц жизни Cladocera. Все эксперименты, собственные и других исследователей, проводились согласно стандартной методике. Одновозрастную молодь, полученную от самок из лабораторных культур, или из естественных условий, рассаживали в индивидуальные емкости, и содержали при определенных условиях до момента естественной гибели. В качестве пищи в собственных экспериментах использовались различные концентрации монокультур *Chlorella vulgaris*, гидролизных дрожжей и естественный фитопланктон из озер Северный Волосо, Обстерно, Горушка (Браславский р-н, Витебская обл.). В исследованиях других авторов в качестве корма в основном использовались *Chlorella* sp. и *Scenedesmus* sp., в экспериментах на *Moina macrocopa* – настоем навоза. Воду с определенной концентрацией водорослей или свежую озерную воду меняли ежедневно, фиксируя количество погибших самок и количество рожденной молодежи.

Врожденную скорость изменения численности (r_{max}) определяли по (3). Mean_m_x рассчитывали делением количества рожденной молодежи (gross reproductive rate, $\sum m_x$), которое представляет собой среднее количество потомков, произведенных самками в течение жизни, на продолжительность периода репродукции (D_{repr}). Величину D_{repr} определяли как промежуток времени между первым и последним размножением.

Связь между r_{max} с D_{repr} , mean_m_x оценивали с помощью множественного регрессионного анализа. Для оценки уместности модели линейной регрессии использовали остаточный анализ. Статистический анализ проводили в программе Sigma Stat версия 3.5.

Полученное регрессионное уравнение использовали для оценки скорости изменения численности естественных популяций кладоцер *Diaphanosoma brachyurum*, *Daphnia cucullata*, *D. cristata*. Ранее эти данные были использованы для оценки рождаемости и поступления в популяции этих и других видов кладоцер иммигрантов из других частей акватории водоема и из покоящихся яиц [2]. Эти методы основаны на том, что самки кладоцер имеют одинаковые размеры в течение периода развития кладки (до линьки, когда происходит отрождение молодежи) и стадия развития яиц может служить в качестве маркера.

Величины r , рассчитанные по полученному регрессионному уравнению (6) для естественных популяций, также могут быть использованы для оценки поступления иммигрантов и оттока эмигрантов. По уравнению (6) величина r_{calc} соответствует максимальной скорости изменения численности, возможной при наблюдающейся плодовитости и возрасте первого размножения. Таким образом, оценивая различия между наблюдаемым изменением численности, рассчитанным по уравнениям (2) и (5), можно оценить иммиграцию и эмиграцию. Количество иммигрантов (I) можно оценить по уравнению

$$I = i(N_t - N_0) / r, \quad (4)$$

а количество эмигрантов по аналогичному уравнению

$$E = e(N_t - N_0) / r. \quad (5)$$

Результаты и их обсуждение. Для получения регрессионного уравнения были использованы данные 98 наблюдений (например, [7–9; 13–18]), из них 62 собственные экспериментальные данные. Последние получены для следующих видов: *Sida crystallina*, *Simocephalus vetulus*, *Diaphanosoma brachyurum*, *Daphnia cucullata*, *D. longispina*, *D. carinata*, *Ceriodaphnia reticulata*, *C. pulchella*. Из литературы были привлечены данные для *Ceriodaphnia dubia*, *Simocephalus exspinosus*, *S. serrulatus*, *S. mixtus*, *Moina macrocopa*, *M. mongolica*, *M. irrasa*, *Macrothrix triserialis*, *Alona rectangularis*. Исследования проводились как при постоянных температурах в диапазоне от 5 до 35 °С с интервалом 5 °С, так и при естественных температурах, варьирувавших от 10 до 35 °С в период проведения исследований. Среди анализируемых данных величина r_{max} варьировала от –0,282 до 1,825 в день (рисунок), mean_m_x от 0,1 до 33,14 потомков/самку и D_{repr} от 0,9 до 23,14 суток.

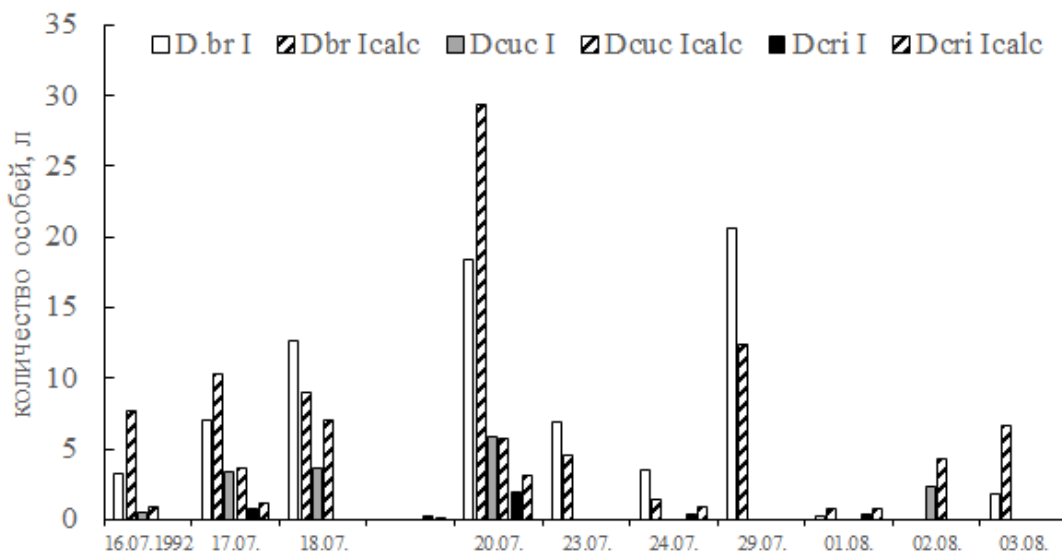
Таким образом, использовались данные для довольно большого количества видов кладоцер, относящихся к разным таксономическим группам, характерных для литоральных и пелагических местообитаний, в широком диапазоне температур и с широким диапазоном анализируемых параметров. Проведенный множественный регрессионный анализ позволил найти очень тесную связь r_{calc} с логарифмом десятичных величин D_{repr} и mean_m_x , которая описывается уравнением

$$r_{\text{calc}} = 0,9466 + (-0,9117D_{\text{repr}}) + 0,3029\text{mean}_m_x. \quad (6)$$

Коэффициент корреляции наблюдаемых и рассчитанных по данному уравнению величин составляет $R = 0,9311$; $R^2 = 0,8670$; скорректированный $R^2 = 0,8642$; $F(2,95) = 309,62$, $p < 0,0000$; стандартная ошибка 0,1103. Остатки модели (разница между действительными и расчетными величинами) соответствуют нормальному распределению ($\chi^2 = 0,62$, $p = 0,733$), следовательно, выполняются необходимые допущения для полученной регрессии.

Демографические характеристики, полученные при расчете скорости изменения численности по (1) и по регрессионному уравнению (6), существенно различаются. При традиционном расчете r наблюдаются отрицательные величины смертности, что объясняется несоответствующим рождаемости увеличением удельной скорости изменения численности. При расчете r_{calc} по (6) в ряде случаев ее величины являются отрицательными, что объясняется низкими величинами яйцевого отношения (E_0 / N_0), наблюдавшимися в этот период, особенно у *D. brachyurum*. Применение нового метода позволяет избежать отрицательной смертности, которая возникает в результате притока иммигрантов и неоправданно высоких величин удельного роста численности популяции. Также наблюдается и обратный процесс: эмиграция особей из популяции, что приводит к завышенным величинам смертности (таблица).

Применение метода оценки иммиграции с использованием размерной структуры самок и возрастной структуры кладок (4) позволяет в определенной степени прямо и логически не противоречиво оценивать количество иммигрантов в популяциях кладоцер. Сравнение показывает, что оценки количества иммигрантов в популяциях трех видов *D. brachyurum*, *Daphnia cucullata* и *D. cristata*, полученные разными методами, оказались достаточно близкими. Кроме того количество иммигрантов в популяции *D. brachyurum* и двух других видов тесно положительно коррелируют ($R = 0,56$ и $0,68$ соответственно, $p < 0,05$). Это свидетельствует о том, что поступление иммигрантов в популяции разных видов вызвано сходными причинами, вероятно, ветровым



Количество иммигрировавших особей в популяциях *Diaphanosoma brachyurum* (D. br), *Daphnia cucullata* (D. cuc) и *D. cristata* (D. cri), рассчитанное разными методами (I – при расчете r по (2), I_{calc} – при расчете r_{calc} по (6))

The numbers of immigrants in the populations of *Diaphanosoma brachyurum* (D. br), *Daphnia cucullata* (D. cuc) and *D. cristata* (D. cri) calculated by different methods (I obtained with use the formula (2) to calculate r , I_{calc} – with use the formula (6) to calculate r_{calc})

Демографические характеристики *Diaphanosoma brachyurum* (D. br) и *Bosmina crassicornis* (B. cr), полученные при расчете скорости изменения численности по (1) (r) и (6) (r_{calc}) для популяций этих видов в оз. Обстерно в 1992 г. Отрицательные величины в последнем столбце – удельная скорость поступления иммигрантов (i), положительные – удельная скорость убыли эмигрантов (e)

Demographic characteristics of *Diaphanosoma brachyurum* (D. br) and *Bosmina crassicornis* (B. cr) obtained when intrinsic rate of increase calculated by (1) (r) and (6) (r_{calc}) for these species in Lake Obsterno at 1992. Negative values in the last column are intrinsic rate of immigration (i), positive values are intrinsic rate of emigration (e)

Дата, вид	E_0 / N_0	1 размножение, сут	b , сут ⁻¹	r , сут ⁻¹	d , сут ⁻¹	r_{calc} , сут ⁻¹	d_{calc} , сут ⁻¹	i или e
20.07, D. br	0,056	7	0,054	-0,670	0,804	-0,068	0,201	0,603
21.07, D. br	0,133	7	0,125	1,258	-1,204	-0,188	0,242	-1,446
22.07, D. br	0,002	6	0,002	-0,406	0,531	-0,077	0,202	0,329
23.07, D. br	0,247	6	0,220	-0,664	0,665	-0,569	0,571	0,095
24.07, D. br	0,152	6	0,142	0,368	-0,148	0,064	0,156	-0,304
29.07, D. br	0,177	7	0,163	0,080	0,062	0,003	0,139	-0,077
15.07, B. cr	1,585	7	0,950	0,302	0,648	0,239	0,711	-0,063
16.07, B. cr	0,333	7	0,287	1,160	-0,873	0,040	0,247	-1,120
17.07, B. cr	0,044	7	0,043	1,221	-1,178	-0,219	0,262	-1,440
18.07, B. cr	0,061	7	0,060	-2,054	2,114	-0,176	0,235	1,879

перемещением водных масс. Такой вывод был сделан на основании анализа этих данных использовавшимся ранее методом¹.

Заклучение. Таким образом, обнаружена тесная регрессионная связь максимальной удельной скорости изменения численности кладоцер со средней плодовитостью самок за репродуктивный период и началом воспроизводства, полученных методом таблиц жизни. Полученное регрессионное уравнение позволяет оценивать скорость изменения численности естественных популяций кладоцер, используя аналогичные популяционные показатели, такие как популяционная плодовитость (отношение количества яиц и эмбрионов к численности особей) и начало репродукции. Использование данного метода позволяет избежать отрицательных оценок смертности и оценивать миграционные процессы в популяциях кладоцер. Применение предложенного подхода вполне пригодно и для других групп зоопланктона.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Б23-012).

Acknowledgements. The work has been sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Grant Б23-012).

Список использованных источников

1. Полищук, Л. В. Динамические характеристики популяций планктонных животных / Л. В. Полищук. – М., 1986. – 128 с.
2. Razlutskiy, V. I. Estimating cladoceran birth rate: use of the egg age distribution to estimate mortality of ovigerous females and eggs / V. I. Razlutskiy // *Hydrobiologia*. – 2000. – Vol. 428. – P. 135–144. <https://doi.org/10.1023/a:1003915431746>
3. Paloheimo, J. E. Calculation of instantaneous birth rate / J. E. Paloheimo // *Limnol. and Oceanogr.* – 1974. – Vol. 19, N 4. – P. 692–694. <https://doi.org/10.4319/lo.1974.19.4.0692>
4. Пианка, Э. Эволюционная экология / Э. Пианка. – М., 1981. – 399 с.
5. Orcutt, J. D., jr. Diel vertical migration by zooplankton. Constant and fluctuating temperature effects on the life history parameters of *Daphnia* / J. D. Orcutt, jr, K. G. Porter // *Limnol. Oceanogr.* – 1983. – Vol. 28, N 4. – P. 720–730. <https://doi.org/10.4319/lo.1983.28.4.0720>
6. Porter, K. G. Functional response and fitness in a generalist filter feeder, *daphnia magna* (cladocera: crustacea) / K. G. Porter, J. D. Orcutt, J. Gerritsen // *Ecology*. – 1983. – Vol. 64, N 4. – P. 735–742. <https://doi.org/10.2307/1937196>
7. Семенченко, В. П. Ранжирование планктонных ракообразных в градиенте концентраций пищи / В. П. Семенченко // Докл. Акад. наук СССР. – 1991. – Т. 316, № 6. – С. 1505–1508.
8. Разлуцкий, В. И. Влияние трофических условий на скорость биологических процессов у *Moina macroscopa* Straus и *M. rectirostris* Leydig / В. И. Разлуцкий // *Гидробиол. журн.* – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 53–59.
9. Sarma, S. S. S. Life history strategies of cladocerans: comparisons of tropical and temperate taxa / S. S. S. Sarma, S. Nandini, R. D. Gulati // *Hydrobiologia*. – 2005. – Vol. 542. – P. 315–333. <https://doi.org/10.1007/s10750-004-3247-2>
10. Allelopathic interactions between the macrophyte *Egeria densa* and plankton alga (*Scenedesmus acutus* and cladocerans, *Simocephalus* spp.): a laboratory study / C. A. Espinosa-Rodríguez [et al.] // *J. Limnol.* – 2016. – Vol. 75. – P. 151–160. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2016.1397>

¹ Разлуцкий В. И. Оценка динамических характеристик Cladocera и их связь с факторами среды: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Минск, 1995. – 20 с.

11. Lynch, M. The evolution of cladoceran life histories / M. Lynch // *Quart. Rev. Biol.* – 1980. – Vol. 55, N 1. – P. 23–42. <https://doi.org/10.1086/411614>
12. Brooks, J. Predation, body size and composition of plankton / J. Brooks, S. Dodson // *Science.* – 1965. – Vol. 150, N 3692. – P. 28–35. <https://doi.org/10.1126/science.150.3692.28>
13. Boersma, M. Food effects on life history traits and seasonal dynamics of *Ceriodaphnia pulchella* / M. Boersma, J. Vijverberg // *Freshwater Biology.* – 1996. – Vol. 35, N 1. – P. 25–34. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.1996.00478.x>
14. Deng, D. Effect of food and temperature on the growth and development of *Moina irrasa* (Cladocera: Moinidae) / D. Deng, P. Xie // *J. Freshwater Ecology.* – 2003. – Vol. 18, N 4. – P. 503–513. <https://doi.org/10.1080/02705060.2003.9663991>
15. Goulden, C. E. Body size, energy reserves and competitive ability in three species of Cladocera / C. E. Goulden, L. L. Henry, A. J. Tessier // *Ecol.* – 1982. – Vol. 63, N 6. – P. 1780–1789. <https://doi.org/10.2307/1940120>
16. Muro-Cruz, G. Comparative life table demography and population growth of *Alona rectangula* and *Macrothrix triserialis* (Cladocera: Crustacea) in relation to algal (*Chlorella vulgaris*) food density / G. Muro-Cruz, S. Nandini, S. S. S. Sarma // *J. Freshwater Ecology.* – 2002. – Vol. 17, N 1. – P. 1–11. <https://doi.org/10.1080/02705060.2002.9663862>
17. Nandini, S. S. Lifetable demography of four cladoceran species in relation to algal food (*Chlorella vulgaris*) density / S. Nandini, S. S. S. Sarma // *Hydrobiologia.* – 2000. – Vol. 435. – P. 117–126. <https://doi.org/10.1023/a:1004021124098>
18. Ramos-Jiliberto, R. Between-species differences in demographic responses to temperature of coexisting cladocerans / R. Ramos-Jiliberto, A. Aránguiz-Acuña // *Austral Ecology.* – 2007. – Vol. 32, N 7. – P. 766–774. <https://doi.org/10.1111/j.1442-9993.2007.01758.x>

References

1. Polishchuk L. V. *Dynamic parameters of plankton animal populations.* Moscow, 1986. 128 p. (in Russian).
2. Razlutskiy V. I. Estimating cladoceran birth rate: use of the egg age distribution to estimate mortality of ovigerous females and eggs. *Hydrobiologia*, 2000, vol. 428, pp. 135–144. <https://doi.org/10.1023/a:1003915431746>
3. Paloheimo J. E. Calculation of instantaneous birth rate. *Limnology and Oceanography*, 1974, vol. 19, no. 4, pp. 692–694. <https://doi.org/10.4319/lo.1974.19.4.0692>
4. Pianka E. R. *Evolutionary ecology.* New York, 1973.
5. Orcut J. D., jr., Porter K. G. Diel vertical migration by zooplankton. Constant and fluctuating temperature effects on life history parameters of *Daphnia*. *Limnology and Oceanography*, 1983, vol. 28, no. 4, pp. 720–730. <https://doi.org/10.4319/lo.1983.28.4.0720>
6. Porter K. G., Orcut J. D., jr., Gerritsen J. Functional response and fitness in a generalist filter feeder, *daphnia magna* (Cladocera: Crustacea). *Ecology*, 1983, vol. 64, no. 4, pp. 735–742. <https://doi.org/10.2307/1937196>
7. Semenchenko V. P. Ranking of planktonic crustaceans in a food concentration gradient. *Doklady Akademii nauk SSSR = Reports of Academy of Sciences of USSR*, 1991, vol. 316, no. 6, pp. 1505–1508 (in Russian).
8. Razlutskiy V. I. Influence of trophic conditions on the rate of biological processes of *Moina macrocopa* Straus и *M. recirostris* Leydig. *Gidrobiologicheskij zhurnal = Hydrobiological Journal*, 1992, vol. 28, no. 1, pp. 53–59 (in Russian).
9. Sarma S. S. S., Nandini S., Gulati R. D. Life history strategies of cladocerans: comparisons of tropical and temperate taxa. *Hydrobiologia*, 2005, vol. 542, pp. 315–333. <https://doi.org/10.1007/s10750-004-3247-2>
10. Espinosa-Rodríguez C. A., Rivera-De la Parra L., Martínez-Téllez A., Gomez-Cabral Gisela C., Sarma S. S. S., Nandini S. Allelopathic interactions between the macrophyte *Egeria densa* and plankton alga *Scenedesmus acutus* and cladocerans, *Simocephalus* spp.: a laboratory study. *Journal of Limnology*, 2016, vol. 75, pp. 151–160. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2016.1397>
11. Lynch M. The evolution of cladoceran life histories. *The Quarterly Review of Biology*, 1980, vol. 55, no. 1, pp. 23–42. <https://doi.org/10.1086/411614>
12. Brooks J. L., Dodson S. I. Predation, body size and composition of plankton. *Science*, 1965, vol. 150, no. 3692, pp. 28–35. <https://doi.org/10.1126/science.150.3692.28>
13. Boersma M., Vijverberg J. Food effects on life history traits and seasonal dynamics of *Ceriodaphnia pulchella*. *Freshwater Biology*, 1996, vol. 35, no. 1, pp. 25–34. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.1996.00478.x>
14. Deng D., Xie P. Effect of food and temperature on the growth and development of *Moina irrasa* (Cladocera: Moinidae). *Journal of Freshwater Ecology*, 2003, vol. 18, no. 4, pp. 503–513. <https://doi.org/10.1080/02705060.2003.9663991>
15. Goulden C. E., Henry L. L., Tessier A. J. Body size, energy reserves and competitive ability in three species of Cladocera. *Ecology*, 1982, vol. 63, no. 6, pp. 1780–1789. <https://doi.org/10.2307/1940120>
16. Muro-Cruz G., Nandini S., Sarma S. S. S. Comparative life table demography and population growth of *Alona rectangula* and *Macrothrix triserialis* (Cladocera: Crustacea) in relation to algal (*Chlorella vulgaris*) food density. *Journal of Freshwater Ecology*, 2002, vol. 17, no. 1, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1080/02705060.2002.9663862>
17. Nandini S., Sarma S. S. S. Lifetable demography of four cladoceran species in relation to algal food (*Chlorella vulgaris*) density. *Hydrobiologia*, 2000, vol. 435, pp. 117–126. <https://doi.org/10.1023/a:1004021124098>
18. Ramos-Jiliberto R., Aránguiz-Acuña A. Between-species differences in demographic responses to temperature of coexisting cladocerans. *Austral Ecology*, 2007, vol. 32, no. 7, pp. 766–774. <https://doi.org/10.1111/j.1442-9993.2007.01758.x>

Информация об авторе

Разлуцкий Владимир Ильич – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник, доцент. НПЦ НАН Беларуси по биоресурсам (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladimirrazl@gmail.com. ORCID: 0000-0001-8612-6955.

Information about the author

Razlutskiy Vladimir I. – Ph. D. (Biology), Leader Researcher, Associate Professor. Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Biore-sources (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimirrazl@gmail.com. ORCID: 0000-0001-8612-6955.

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

МЕДИЦИНА
MEDICINE

УДК 546.62+546.74]:544.538]:616-001-022-085.291.9.015.8
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-61-71>

Поступило в редакцию 07.04.2023
Received 07.04.2023

**Р. И. Довнар¹, С. М. Смотрин¹, С. С. Ануфрик², С. Н. Анучин²,
И. С. Довнар¹, Н. Н. Иоскевич¹**

¹Гродненский государственный медицинский университет, Гродно, Республика Беларусь

²Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком С. В. Гапоненко)

Аннотация. Высокий уровень полиантибиотикорезистентности патогенных бактерий диктует необходимость поиска и разработки новых классов веществ, обладающих иным, в сравнении с антибиотиками, механизмом действия. В качестве альтернатив можно рассмотреть наночастицы металлов, особенно если в процессе создания последних применяется экологически безопасный метод получения. Наночастицы никеля и алюминия были синтезированы методом лазерной абляции в жидкости, относящимся к методам «зеленой» химии. Оптические, структурные и морфологические свойства синтезированных наночастиц изучались с помощью спектрофотометра, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии соответственно. Противобактериальные свойства наночастиц никеля и алюминия анализировались на примере двух штаммов грамположительных, пяти штаммов грамотрицательных бактерий. Выполненные исследования показали, что наночастицы никеля имеют характерные максимумы поглощения в средней ультрафиолетовой (285 нм) и красной (750 нм) областях спектра, спектр оптической плотности коллоидного раствора наночастиц алюминия не имеет явно выраженных максимумов. Атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия выявили, что наночастицы исследуемых металлов имеют преимущественно сферическую форму и их диаметр соответствует диапазону 20–60 нм. При этом в незначительном количестве наблюдаются отдельные конгломераты (размерами ≥ 100 нм). Выполненные бактериологические исследования позволили выявить наличие у наночастиц никеля и алюминия выраженных противомикробных свойств по отношению к наиболее часто встречающимся клиническим патогенным штаммам как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов. Наночастицы никеля и алюминия, синтезированные методом лазерной абляции в жидкости, характеризуются относительной однородностью по форме, малым разбросом размеров, обладают антибактериальным действием по отношению к наиболее распространенным клиническим патогенным штаммам микробов, что делает их уникальным классом веществ с точки зрения разработки новых способов борьбы с антибиотикорезистентностью в медицине, в общем, и в хирургии, в частности.

Ключевые слова: антибактериальное действие, наночастицы никеля, наночастицы алюминия, метод лазерной абляции, «зеленая» химия

Для цитирования. Антибактериальные свойства наночастиц никеля и алюминия / Р. И. Довнар [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 61–71. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-61-71>

**Ruslan I. Dovnar¹, Siarhei M. Smotryn¹, Slavamir S. Anufrik², Sergei N. Anuchin²,
Igor S. Dovnar¹, Nikolai N. Iaskevich¹**

¹Grodno State Medical University, Grodno, Republic of Belarus

²Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Republic of Belarus

ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF NICKEL AND ALUMINUM NANOPARTICLES

(Communicated by Academician Sergey V. Gaponenko)

Abstract. The high level of polyantibiotic resistance of pathogenic bacteria dictates the need to search for and develop new classes of substances that have a different mechanism of action compared to antibiotics. As alternatives, metal nanoparticles can be considered, especially if an environmentally friendly method of production is used in the process of

creating the latter. Nickel and aluminum nanoparticles were synthesized by the laser ablation method in liquid, which belongs to the “green” chemistry methods. The optical, structural, and morphological properties of the synthesized nanoparticles were studied using a spectrophotometer, atomic force and transmission electron microscopy, respectively. The antibacterial properties of nickel and aluminum nanoparticles were analyzed on the example of two strains of Gram-positive, five strains of Gram-negative bacteria. The performed studies have shown that nickel nanoparticles have characteristic absorption maxima in the middle ultraviolet (285 nm) and red (750 nm) regions of the spectrum, the optical density spectrum of a colloidal solution of aluminum nanoparticles does not have pronounced maxima. Atomic force and transmission electron microscopy revealed that the nanoparticles of the studied metals are predominantly spherical in shape and their diameters correspond to the range (20–60 nm). At the same time, in an insignificant amount, individual conglomerates (≥ 100 nm in size) are observed. The performed bacteriological studies have revealed the presence of pronounced antimicrobial properties in nickel and aluminum nanoparticles in relation to the most common clinical pathogenic strains of both Gram-positive and Gram-negative microorganisms. Nickel and aluminum nanoparticles synthesized by the laser ablation method in liquid are characterized by a relatively uniform shape, a small scatter in size, and have an antibacterial effect against the most common clinical pathogenic microbial strains, which makes them a unique class of substances in terms of developing new ways to combat antibiotic resistance in medicine, in general, and in surgery, in particular.

Keywords: antibacterial action, nickel nanoparticles, aluminum nanoparticles, laser ablation method, “green” chemistry

For citation. Dovnar R. I., Smotryn S. M., Anufrik S. S., Anuchin S. N., Dovnar I. S., Iaskevich N. N. Antibacterial properties of nickel and aluminum nanoparticles. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 61–71 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-61-71>

Введение. В последнее десятилетие наночастицы металлов все шире находят применение в различных областях физики, химии, инженерии, биологии, фармакологии и медицины [1]. Это связано с наличием у них поверхностных или квантово-размерных эффектов, которые придают частицам уникальные магнитные, оптические, электрические, каталитические и ряд других свойств, как правило, отсутствующих у цельного металла [2].

Наночастицы никеля и алюминия имеют достаточно большой потенциал для применения в различных медико-биологических областях благодаря таким свойствам, как биобезопасность, биосовместимость, нетоксичность и экологичность. Использование существующих в настоящее время методов синтеза наночастиц, включая микроволновой синтез, микроэмульсионный, золь-гель метод, гидротермальный, методы химического осаждения и разложения и других сопряжено с применением токсических химических веществ, высокой температуры или давления, в ряде случаев дорогих импортных реактивов [3]. В связи с вышеизложенным, возникает необходимость в поиске экономически доступного и экологически безопасного метода «зеленой» химии, чему соответствует метод лазерной абляции в жидкости [4]. Как было показано ранее, данный метод пригоден для синтеза и других наночастиц: серебра, селена, меди, цинка, золота [5; 6]. При его применении не используются токсические химические вещества, не происходит образование вредных побочных продуктов, он является технически простым, дешевым, одностадийным, а изменяя параметры используемого лазерного излучения можно синтезировать наночастицы с заданными свойствами [7; 8]. Именно поэтому представляет интерес изучить физико-химические и антимикробные свойства наночастиц никеля и алюминия, синтезированные данным методом. Например, наночастицы серебра, обладающие антибактериальными свойствами, находят все более широкое применение в медицине. Так, в частности, их добавляют в состав медицинских марлевых бинтов, например, выпускаемых в Беларуси ОАО «Лента» (г. Могилев). В то же время стоимость серебра превосходит стоимость никеля более чем в 40 раз, а алюминия – более чем в 300 раз. Именно поэтому важно искать более дешевые, а соответственно и более доступные для широкого применения наночастицы металлов, представляющие собой альтернативу серебру.

В последние годы наночастицы никеля начинают все шире привлекать внимание исследователей. Связано это с его широкой запрещенной зоной (3,6–4,0 эВ) и наличием *p*-типа проводимости [9]. Данные наночастицы используются при создании «умных окон» – управлении светопропусканием стекол, в катализе и фотокатализе, производстве антиферромагнитной и электрохимической пленок, фотоэлектронных устройств, газовых датчиков, электродов аккумуляторов, материалов для хранения ионов, топливных элементов, противораковых средств, неферментативных датчиков глюкозы и др. [10]. Наночастицы никеля считаются недорогим полупроводником, обладающим долговременной стабильностью, доступностью и нетоксичностью. В связи с этим представляет интерес изучить антибактериальные свойства данных наночастиц по отношению к клиническим патогенным штаммам микроорганизмов.

Наночастицы алюминия, подобно наночастицам других металлов, обладают большой площадью поверхности и механической прочностью. Кроме того, они устойчивы к высоким температурам и характеризуются хорошей электропроводностью. Наночастицы алюминия широко используются в энергетике, катализе, модификации полимеров, создании сплавов, инсектицидов взрывчатых веществ, покрытий и датчиков [11]. Биоинертность и легкая функционализация поверхности позволяют применять их в различных медико-биологических областях. В частности, данные наночастицы начинают использоваться в качестве средств доставки лекарств, противораковых препаратов, иммунотерапии, биодетектирования различных молекул, например, фенольных, ДНК, бычьего сывороточного альбумина и других направлений [12].

В связи с постоянным ростом антибиотикорезистентности патогенных для человека микроорганизмов представляет интерес изучить возможное антибактериальное действие наночастиц никеля и алюминия по отношению к полиантибиотикорезистентным штаммам.

Цель исследования – синтезировать наночастицы алюминия и никеля, изучить их физико-химические характеристики методами спектрофотометрии, электронной и атомно-силовой микроскопии и исследовать их антибактериальные свойства по отношению к наиболее распространенным полиантибиотикорезистентным штаммам бактерий.

Материалы и методы исследования. Используемые в работе наночастицы никеля и алюминия синтезированы методом лазерной абляции в жидкости по отработанной методике, относящейся к методам «зеленой» химии. Схема установки для синтеза изображена на рис. 1.

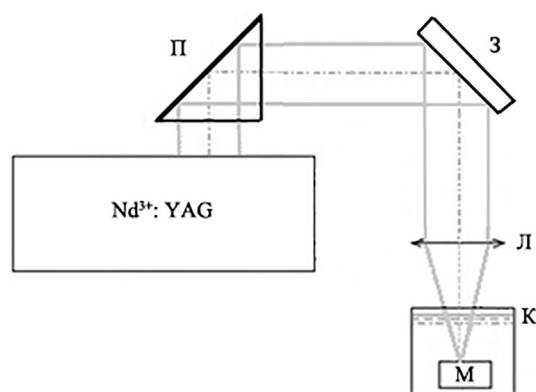


Рис. 1. Схема экспериментальной установки, используемой для получения наночастиц:

Nd³⁺:YAG – лазер Lotis LS-2147; П – поворотная призма; З – инфракрасное зеркало;

Л – фокусирующая линза ($f = 614$ мм); К – кварцевая кювета с жидкостью; М – облучаемая мишень

Fig. 1. Schematic of the experimental plant used to obtain nanoparticles: Nd³⁺:YAG – laser Lotis LS-2147; П – rotary prism; З – infrared mirror; Л – focusing lens ($f = 614$ mm); К – quartz cuvette with liquid; М – irradiated target

Как показано на рис. 1, излучение твердотельного лазера Lotis LS-2147 на основе алюмоиттриевого граната, легированного ионами неодима (Nd³⁺), направляется на поворотную призму. Далее отражаясь от инфракрасного зеркала З (коэффициент отражения $R \approx 100$ %), излучение фокусируется длиннофокусной линзой в кварцевую кювету с деионизированной водой, в которой находится никелиевая или алюминиевая мишень. В качестве металлических мишеней использовался куб из цельного металла $1,0 \times 1,0$ см (99,9 % чистого никеля или алюминия). Степень чистоты изучаемых металлов контролировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора ElvaX CEP-01.

Лазерное излучение, применяемое в исследовании, характеризовалось следующими параметрами: энергия генерации в импульсе 100 мДж, длительность лазерного импульса по полувысоте $\tau = 16$ нс, длина волны излучения $\lambda = 1064$ нм. Сфокусированный лазерный пучок имел диаметр 3,0 мм. Плотность мощности в лазерном пятне при указанной энергии генерации составила для никеля $4,2 \cdot 10^{12}$ Вт/см² и $1,76 \cdot 10^{11}$ Вт/см² для алюминия. Лазерная абляция металлических мишеней в деионизированной воде осуществлялась при частоте следования импульсов 10 Гц в течение 20 мин. В ходе синтеза цвет коллоидного раствора наночастиц никеля приобретал

желтоватую окраску, а раствор наночастиц алюминия имел опалесцирующий белесый цвет, что косвенно подтверждает формирование наночастиц металлов.

Оптические свойства наночастиц металлов зависят от их размерных параметров. Данные свойства синтезированных наночастиц никеля и алюминия изучались спектральными методами на спектрофотометре УФ/видимого диапазона Specord 200 (Analytik Jena, Германия). Размерные параметры наночастиц, осажденных из коллоидных растворов, исследовались на сканирующем зондовом микроскопе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Электронно-микроскопическое изучение наночастиц осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-1011 фирмы JEOL (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ, с вмонтированной цифровой камерой Olympus MegaView III (Германия) и программой iTEM для обработки изображений. В качестве пробоподготовки применялся метод сорбции наночастиц на предварительно покрытую формваром сеточку для просвечивающей электронной микроскопии.

Для максимального приближения полученных результатов к клинической практике в проводимом исследовании использовались свежевыделенные патогенные клинические полирезистентные штаммы микробов, высеянные на территории Республики Беларусь. Обычные эталонные штаммы бактерий (например, ATCC, DSMZ, NCTC и др.), используемые в качестве стандартных контролей при проведении рутинных микробиологических анализов, в межлабораторных сличительных испытаниях, а также на этапах разработки и валидации новых методик исследования в данном случае не подходили. Это связано с тем, что после их выделения прошли десятилетия, материал, из которого были высеяны данные штаммы микробов, не указан, они не имеют выраженной полиантибиотикоустойчивости и не являются эндемичными для нашей страны.

Применяемые в исследовании штаммы были выделены из гноя хирургических пациентов УЗ «Гродненская университетская клиника» и УЗ «Городская клиническая больница скорой медицинской помощи г. Гродно». В микробиологической лаборатории на анализаторе Vitek 2 Compact фирмы BioMérieux осуществлялась идентификация, типирование и определение антибактериальной чувствительности микроорганизмов. Было взято два клинических патогенных штамма грамположительных (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus haemolyticus*) и пять грамотрицательных (*Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Proteus mirabilis* и *Pseudomonas aeruginosa*) микроорганизмов.

Устойчивость к антибиотикам изучаемых штаммов микроорганизмов исследовалась с использованием стандартных одноразовых тестовых карт с учетом принадлежности бактерии к определенному штамму. Учитывая важность антибиотиков, включенных фирмой-производителем в данную карту, и большое их количество в антибиотикограмме, для оценки антибактериальной устойчивости нами вычислялся процент антибиотиков, к которым резистентен штамм от общего количества антибактериальных препаратов в карте. Результаты представлены на рис. 2.

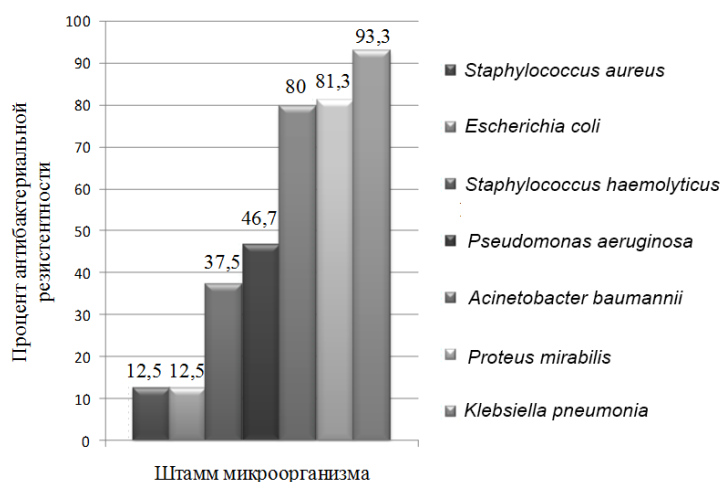


Рис. 2. Процент антибиотиков, к которым устойчивы исследуемые штаммы бактерий

Fig. 2. Percentage of antibiotics to which studied bacterial strains are resistant

Представленные на рис. 2 данные показывают, что изучаемые штаммы характеризовались высоким уровнем антибактериальной резистентности. Среднее значение процента устойчивости к антибиотикам у них составило 52,0 %. Грамположительные микроорганизмы (*Staphylococcus aureus* и *Staphylococcus haemolyticus*) являлись метициллин-резистентными. Среди грамотрицательных микроорганизмов наибольшая антибиотикоустойчивость была у *Klebsiella pneumoniae* и *Proteus mirabilis*. Таким образом, исследуемые штаммы бактерий являлись полиантибиотико-резистентными.

В сериях экспериментов использовали суточные культуры микробов. При этом изучали количественные характеристики антибактериального действия наночастиц никеля и алюминия в форме определения минимальной ингибирующей и минимальной бактерицидной концентраций с помощью метода серийных разведений в жидкой питательной среде. Данный метод проводили в стерильных 96-луночных плоскодонных полистироловых планшетах с крышкой. В исследовании использовался «ГРМ-бульон» производства ФБУН «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии» (г. Оболенск, Россия). Первоначально осуществлялось приготовление питательного бульона из сухого путем смешивания 20,0 г порошка в 1 л дистиллированной воды с последующим кипячением в течение 3 мин, фильтрацией через бумажный фильтр и автоклавированием при температуре 121 °С в течение 15 мин.

Золь наночастиц никеля и алюминия изготавливался в максимальной концентрации 2 г/л. В последующем в первые лунки планшетов, объемом 250 мкл каждая, помещалось 100 мкл золя наночастиц никеля (группа «опыт-1») или алюминия (группа «опыт-2»), 5 мкл взвеси микроорганизмов в концентрации $7,5 \cdot 10^6$ КОЕ/мл и питательный бульон объемом 95 мкл. Финальная концентрация микроорганизмов в лунках планшета составила $1,875 \cdot 10^5$ КОЕ/мл. В результате в данной лунке планшета создавалась концентрация наночастиц металлов, составляющая 1 : 2 от первоначальной. В ходе двукратных разведений в опытных лунках создавался диапазон концентраций наночастиц, в котором выполнялось тестирование от 7,81 до 1000 мг/л. Концентрация микроорганизмов контролировалась на лабораторном денситометре Biosan McFarland DEN-1 по стандарту мутности. В работе использовалась методика положительного и отрицательного контроля. В лунках, представленных положительным контролем, всегда происходил рост бактерий (контроль-1), так как эти лунки планшета заполнялись только жидкой питательной средой и взвесью микроорганизмов. В лунки отрицательного контроля (контроль-2) вносился только стерильный ГРМ-бульон, поэтому роста микроорганизмов в них не происходило. Рост микроорганизмов в лунках планшета контролировался спектрофотометрическим методом путем измерения оптической плотности на универсальном фотометре Ф300. Данный аппарат позволяет работать с 96-луночными плоскодонными планшетами и обрабатывать результаты встроенным микроконтроллером. Определение оптической плотности опытной и контрольных групп производилось при длине волны 540 нм после заполнения всех лунок планшета до инкубации и после нее. Последняя выполнялась в термостате ТС 1/80 СПУ при 37,0 °С в течение 24 ч. Отсутствие роста микробов было в лунках планшета с идентичными данными фотометра, в то время как зарегистрированная прибором мутность была обусловлена бактериальным ростом. Опыты производили в пятикратной повторности с каждой концентрацией наночастиц металлов и исследуемой культурой микроорганизмов.

Минимальная бактерицидная концентрация определялась путем посева на чашки Петри с агаром взвеси из опытных лунок планшетов с задержкой роста после описанного выше суточного культивирования в термостате. Для этого с помощью пипеточного дозатора и стерильных накопечников отбиралось по 10 мкл суспензии, которая заседалась на чашки Петри. В последующем выполнялось повторное инкубирование в термостате при 37,0 °С в течение 24 ч с последующей оценкой наличия видимого роста. Минимальная бактерицидная концентрация соответствовала концентрации наночастиц никеля и алюминия в лунке планшета, посев из которой не давал роста микрофлоры.

Статистическая обработка результатов выполнялась традиционными методами с помощью лицензионных пакетов прикладных программ Statistica 10.0 (StatSoft Inc., США) и Microsoft Excel 2013 (Microsoft Corporation, США).

Результаты и их обсуждение. На рис. 3 представлены спектры поглощения (*a, c*) и АСМ изображения (*b, d*) полученных наночастиц никеля и алюминия.

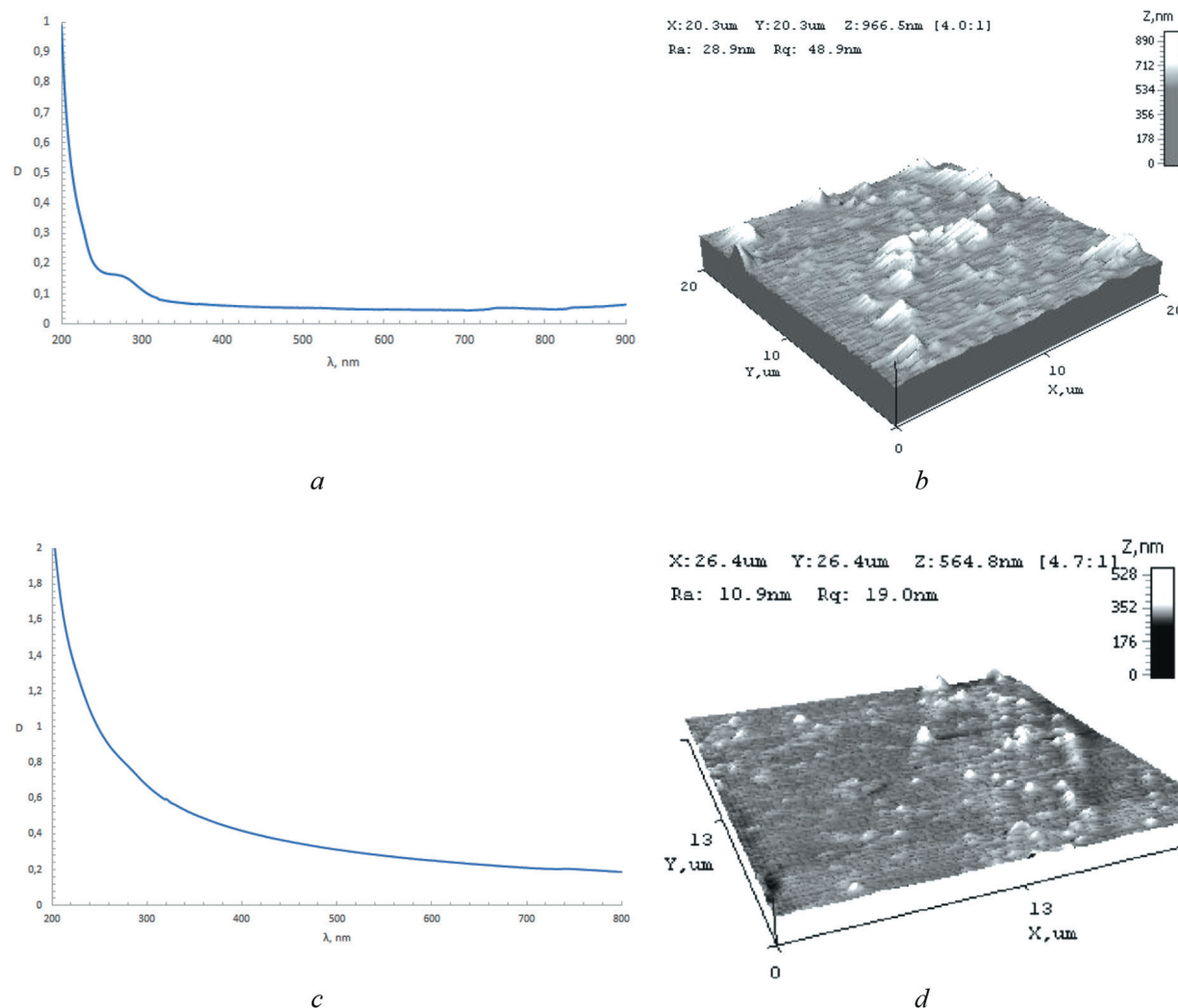


Рис. 3. Спектры поглощения (*a, c*) и снимки АСМ (*b, d*) наночастиц никеля и алюминия соответственно
Fig. 3. Absorption spectra (*a, c*) and AFM images (*b, d*) of nickel and aluminum nanoparticles, respectively

Как видно из рис. 3, *a*, спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц никеля имеет уширенный максимум в УФ области (285 нм) и слабовыраженный на длине волны 750 нм. Максимум в коротковолновой области, вероятно, соответствует более мелким наночастицам, а в длинноволновой – их конгломератам.

На рис. 3, *b* представлено АСМ-изображение осажденных наночастиц никеля на диэлектрической подложке. Снимок АСМ содержит мелкие, разрозненные, и более крупные, овальной формы, наночастицы размерами от 20 до 40 нм ($\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ нм}$), а также агрегированные конгломераты пирамидальной формы, образованные скоплениями наночастиц ($\sim 1 \text{ мкм}$, $\lambda_{\text{max}} \sim 750 \text{ нм}$).

Представленный на рис. 3, *c* спектр оптической плотности коллоидного раствора наночастиц алюминия не содержит выраженных максимумов поглощения и изменяется по гиперболическому закону.

Анализ АСМ изображения (рис. 3, *d*) осажденных наночастиц алюминия показывает, что среднестатистический размер образованных наночастиц соответствует 40–60 нм, при этом наиболее мелкие имеют размер 10–20 нм и характеризуются продолговатой формой.

Для более детального выяснения размеров и формы наночастиц никеля и алюминия выполнена электронная просвечивающая микроскопия их коллоидных растворов.

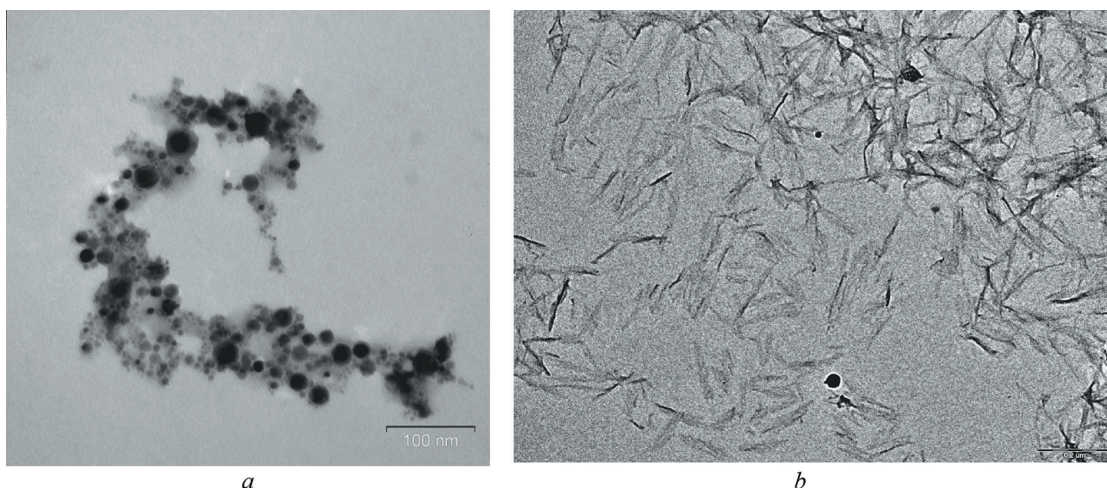


Рис. 4. Просвечивающая электронная микроскопия синтезированных наночастиц никеля (а) и алюминия (b).
Длина масштабной линии соответствует 100 нм (а) и 200 нм (b)

Fig. 4. Transmission electron microscopy of synthesized nickel (a) and aluminium (b) nanoparticles.
The length of the scale line corresponds to 100 nm (a) and 200 nm (b)

На рис. 4 представлены снимки наночастиц никеля и алюминия, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-1011.

Как видно из рис. 4, а, наночастицы никеля имеют сферическую форму, отличаются диаметром и хаотичным расположением в пространстве в виде нескольких слоев. При этом наблюдается тенденция агломерации разноразмерных наночастиц в протяженные спиралевидные наноструктуры. Диапазон диаметров наночастиц изменяется от 10 до 90 нм. Более крупные наночастицы (60–80 нм) имеют более темную окраску, а меньшие – серую.

На рис. 4, b представлен электронный снимок наночастиц алюминия. Как видно из рисунка, наноструктура Al образована большим скоплением хаотично расположенных нитевидных и игольчатых кристаллитов, образующих объемную сеть. Поперечные размеры отдельных нитей составляют ~10 нм, а их длина – 150–160 нм. Наличие связанных наноструктур, вероятно, объясняет отсутствие максимумов в спектре поглощения их коллоидного раствора. На снимке присутствуют также отдельные единичные наноструктуры темного цвета, образованные поперечной конгломерацией игл в плотные компактные кристаллиты произвольной формы со средними размерами ~170 нм.

Математическая обработка полученных данных позволила определить минимальную ингибирующую и бактерицидную концентрации изучаемых наночастиц. В таблице представлены данные, характеризующие влияние различных концентраций наночастиц никеля и алюминия на патогенные штаммы грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

О помутнении бульона или о наличии роста бактерий в данной питательной среде свидетельствует разница в значениях фотометра для конкретной лунки планшета до и после инкубации. Это говорит о недостаточной концентрации наночастиц в данной лунке для достижения ингибирующего воздействия на микроб. Минимальная ингибирующая концентрация является концентрацией наночастиц в последней лунке с видимой задержкой роста, имеющей после инкубации прозрачную питательную среду. В то время как минимальная бактерицидная концентрация соответствует наименьшей концентрации препарата, которая при исследовании в планшете вызывает гибель 99,9 % микроорганизмов от исходного уровня в течение 24 ч.

Представленные в таблице данные показывают, что из изучаемых микроорганизмов наибольшая концентрация наночастиц для проявления бактерицидного эффекта требуется для грамотрицательных микроорганизмов (*Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Proteus mirabilis* и *Pseudomonas aeruginosa*), в то время как у грамположительных бактерий рода стафилококки (*Staphylococcus aureus* и *Staphylococcus haemolyticus*) рост отсутствует при меньшей концентрации наночастиц. Данные таблицы демонстрируют, что значения минимальной

Показатели противомикробной активности наночастиц никеля и алюминия по отношению к различным штаммам микроорганизмов

Indicators of antimicrobial activity of nickel and aluminum nanoparticles in relation to various strains of microorganisms

Штамм микроорганизма Microorganism strain	Минимальная ингибирующая концентрация наночастиц, мг/л Minimum inhibitory concentration of nanoparticles, mg/l		Минимальная бактерицидная концентрация наночастиц, мг/л Minimum bactericidal concentration of nanoparticles, mg/l	
	никеля nickel	алюминия aluminum	никеля nickel	алюминия aluminum
<i>Staphylococcus aureus</i>	62,50	31,25	125	125
<i>Staphylococcus haemolyticus</i>	62,50	31,25	125	125
<i>Acinetobacter baumannii</i>	62,50	250	250	500
<i>Escherichia coli</i>	62,50	62,50	250	250
<i>Klebsiella pneumonia</i>	250	125	500	250
<i>Proteus mirabilis</i>	125	250	250	500
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	125	125	500	500

ингибирующей и минимальной бактерицидной концентраций наночастиц никеля и алюминия различаются в зависимости от используемого штамма микроорганизма. Было отмечено, что в обеих опытных группах у грамположительных штаммов значения минимальной ингибирующей и минимальной бактерицидной концентраций ниже аналогичных значений грамотрицательных бактерий. Связано это с тем, что у грамположительных имеется только цитоплазматическая мембрана и толстая стенка мультислоев пептидогликана, которые более чувствительны к повреждению [13]. Как видно из представленных данных, значения минимальной ингибирующей и минимальной бактерицидной концентраций у никеля в целом меньше аналогичных средних значений наночастиц алюминия, что косвенно свидетельствует о более сильном антибактериальном действии наночастиц никеля.

Необходимо подчеркнуть, что точный механизм антибактериального действия наночастиц никеля и алюминия не раскрыт. В литературе встречается только несколько теорий возможного противомикробного действия наночастиц. Согласно первой из них, учитывая малый размер наночастиц в сравнении с размером бактерий, воздействие первых может приводить к разрушению бактериальной клеточной стенки, что усиливает пористость плазматической мембраны, вызывая неконтролируемый выход ионов и как следствие – гибель клетки [14]. Клеточная стенка бактерий имеет поры нанометрового диапазона, через которые могут проникать наночастицы никеля или алюминия. Именно поэтому вторая теория связана с высвобождением ионов из наночастицы внутри микроба. К примеру, высвобождение ионов Ni^{2+} приводит к нарушению метаболизма Ca^{2+} и последующему разрушению клетки [15]. Помимо этого, внутри клетки наночастицы никеля и алюминия, как предполагают, могут связываться с функциональными группами белков, серой, кислородом, азотом, ДНК и фосфором, что вызывает денатурацию белков и гибель клеток [16]. Некоторые исследователи связывают возможный механизм объяснения антибактериальной активности наночастиц металлов с образованием активных форм кислорода на поверхности наночастиц, которые через окислительный стресс повреждают белки, липиды, углеводы, ДНК бактериальной клетки приводя к гибели последней [17]. Безусловно, противомикробная активность наночастиц будет зависеть от природы металла, вида бактерии, концентрации наночастиц и ряда других параметров.

В отличие от антибиотиков, наночастицы металлов способны длительное время сохранять на поверхности медицинских изделий, например на перевязочном материале, не подвергаясь биодеструкции и сохраняя свои антибактериальные свойства, что делает их весьма перспективными с точки зрения применения в медицине в эпоху полиантибиотикорезистентности.

В последние годы наряду с бурным развитием нанотехнологии постепенно происходит становление новой науки – нанотоксикологии. Активно изучаются возможные токсические эффекты наночастиц. К примеру, рядом исследователей указывается на наличие токсичности наночастиц

никеля [18]. В то же время следует подчеркнуть, что важно учитывать применяемый способ получения наночастиц, в частности токсические реагенты, которые могут использоваться при синтезе и соответственно сохраняться на наночастицах. Помимо этого нужно оценивать не только размеры, но и форму синтезируемых наночастиц, функционализацию поверхности и ряд других. Именно поэтому преимущественно следует использовать те методы синтеза, которые не сопрягаются применением токсических реагентов, веществ и детально отработаны.

Таким образом, метод лазерной абляции в жидкости является экологически безопасным, что позволяет отнести его к методам «зеленой» химии. Данный метод позволяет синтезировать наночастицы никеля и алюминия, которые обладают выраженным антибактериальным действием по отношению к наиболее распространенным клиническим патогенным штаммам грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. При этом, как видно из представленных результатов, минимальные ингибирующие и бактерицидные концентрации данных наночастиц зависят не только от природы металла, но и от вида микроба, что говорит о сложном механизме действия наночастиц никеля и алюминия, который предстоит выяснить в будущих исследованиях.

Выводы

1. Метод лазерной абляции в жидкости является достаточно эффективным способом получения наночастиц металлов, в частности никеля и алюминия, не требующим применения и не производящим в процессе синтеза токсических продуктов, что позволяет его отнести к методам «зеленой» химии.

2. Получаемые в ходе синтеза данным методом наночастицы металлов характеризуются относительной однородностью по форме и размерам.

3. Наночастицы никеля и алюминия, обладая большим соотношением площади поверхности к объему, проявляют выраженные противомикробные свойства по отношению к клиническим полиантибиотикорезистентным грамположительным и грамотрицательным изолятам наиболее распространенных патогенных микроорганизмов, что позволяет рекомендовать изделия медицинского назначения, содержащие данные наночастицы, в комплексном лечении раневой полиантибиотикорезистентной инфекции.

4. Механизм действия данных наночастиц сложен, детально не раскрыт и требует проведения дополнительных исследований.

5. Полученные значения минимальной ингибирующей и бактерицидных концентраций наночастиц следует учитывать при изготовлении и последующем внедрении изделий на их основе в клиническую практику.

6. Наночастицы металлов, в частности никеля и алюминия, синтезированные методом лазерной абляции в жидкости, являются новым, экологически безвредным материалом для применения в будущем. Данные наночастицы можно включать в состав или покрывать ими перевязочные материалы, различные медицинские изделия или использовать для орошения гнойных ран.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов: Довнар Р. И. – концепция и дизайн исследования; Довнар Р. И., Смотровин С. М., Иоскевич Н. Н. – написание статьи, внесение изменений в текст; Довнар Р. И., Ануфрик С. С., Анучин С. Н., Довнар И. С. – проведение эксперимента, обработка материалов, оценка результатов исследования.

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

Authors' contribution: Dovnar R. I. – concept and design of the study; Dovnar R. I., Smotryn S. M., Iaskevich N. N. – writing an article, making changes to the text; Dovnar R. I., Anufrik S. S., Anuchin S. N., Dovnar I. S. – conducting an experiment, processing materials, evaluating the results of the study.

Список использованных источников

1. Green synthesis of NiO nanoparticles using *Aegle marmelos* leaf extract for the evaluation of *in vitro* cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic properties / A. A. Ezhilarasi [et al.] // J. Photochem. Photobiol., B. – 2018. – Vol. 180. – P. 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.01.023>

2. Rana, S. B. Investigation of structural, optical, magnetic properties and antibacterial activity of Ni-doped zinc oxide nanoparticles / S. B. Rana, R. P. Singh // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. – 2016. – Vol. 27. – P. 9346–9355. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4975-6>

3. Antibacterial, magnetic, optical and humidity sensor studies of β -CoMoO₄-Co₃O₄ nanocomposites and its synthesis and characterization / A. M. Amanulla [et al.] // *J. Photochem. Photobiol., B.* – 2018. – Vol. 183. – P. 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.04.034>
4. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications / M. Rafique [et al.] // *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology.* – 2017. – Vol. 45, N 7. – P. 1272–1291. <https://doi.org/10.1080/21691401.2016.1241792>
5. Наночастицы меди и селена как новое средство борьбы с антибиотикорезистентными патогенными микроорганизмами / Р. И. Довнар [и др.] // *Хирургия. Восточная Европа.* – 2022. – Т. 11, № 3. – С. 315–328. <https://doi.org/10.34883/pi.2022.11.3.013>
6. On-line characterization of gold nanoparticles generated by laser ablation in liquids / M. Maciulevičius [et al.] // *Physics Procedia.* – 2013. – Vol. 41. – P. 531–538. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.03.112>
7. Rashed, H. H. Synthesis and characterization of Au:CuO nanocomposite by laser soldering on porous silicon for photo-detector / H. H. Rashed, J. Moatasemballah // *Journal of Al-Nahrain University.* – 2017. – Vol. 20, N 2. – P. 49–59. <https://doi.org/10.22401/juns.20.2.07>
8. Возможность получения наночастиц никеля в водной среде с помощью лазерного воздействия / В. К. Гончаров [и др.] // *Инженерно-физ. журн.* – 2008. – Т. 81, № 2. – С. 206–210.
9. Sasi, B. Nanostructured mesoporous nickel oxide thin films / B. Sasi, K. G. Gopchandran // *Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 18, N 11. – Art. 115613. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/11/115613>
10. Green mediated NiO nanorods using Phoenix dactylifera (Dates) extract for biomedical and environmental applications / A. A. Ezhilarasi [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 241. – Art. 122419. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122419>
11. Das, S. Entomotoxic efficacy of aluminium oxide, titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles against *Sitophilus oryzae* (L.): A comparative analysis / S. Das, A. Yadav, N. Debnath // *J. Stored Products Res.* – 2019. – Vol. 83. – P. 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2019.06.003>
12. Conformal nanocarbon coating of alumina nanocrystals for biosensing and bioimaging / M. Aramesh [et al.] // *Carbon.* – 2017. – Vol. 122. – P. 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.101>
13. Fu, G. Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings / G. Fu, P. S. Vary, C. T. Lin // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, N 18. – P. 8889–8898. <https://doi.org/10.1021/jp0502196>
14. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Hibiscus subdariffa leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity / N. Bala [et al.] // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5, N 7. – P. 4993–5003. <https://doi.org/10.1039/c4ra12784f>
15. Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using *Solanum trilobatum* extract for cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic studies / A. A. Ezhilarasi [et al.] // *Surfaces and Interfaces.* – 2020. – Vol. 20. – Art. 100553. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100553>
16. Suresh, S. Spectral investigations to the effect of bulk and nano ZnO on peanut plant leaves / S. Suresh, S. Karthikeyan, K. Jayamoorthy // *Karbala, Int. J. Mod. Sci.* – 2016. – Vol. 2, N 2. – P. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.01.005>
17. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties / T. Xia [et al.] // *ACS Nano.* – 2008. – Vol. 2, N 10. – P. 2121–2134. <https://doi.org/10.1021/nn800511k>
18. Wu, Y. Advance on toxicity of metal nickel nanoparticles / Y. Wu, L. Kong // *Environ Geochem Health.* – 2020. – Vol. 42, N 7. – P. 2277–2286. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00491-4>

References

1. Ezhilarasi A. A., Vijaya J. J., Kaviyarasu K., Kennedy L. J., Ramalingam R. J., Al-Lohedan H. A. Green synthesis of NiO nanoparticles using Aegle marmelos leaf extract for the evaluation of *in vitro* cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018, vol. 180, pp. 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.01.023>
2. Rana S. B., Singh R. P. P. Investigation of structural, optical, magnetic properties and antibacterial activity of Ni-doped zinc oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, vol. 27, pp. 9346–9355. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4975-6>
3. Amanulla A. M., Shahina S. J., Sundaram R., Magdalane C. M., Kaviyarasu K., Letsholathebe D., Mohamed S. B., Kennedy J., Maaza M. Antibacterial, magnetic, optical and humidity sensor studies of β -CoMoO₄-Co₃O₄ nanocomposites and its synthesis and characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018, vol. 183, pp. 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.04.034>
4. Rafique M., Sadaf I., Rafique M. S., Tahir M. B. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 2017, vol. 45, no. 7, pp. 1272–1291. <https://doi.org/10.1080/21691401.2016.1241792>
5. Dovnar R., Smotrin S., Anufrik S., Anuchin S., Dovnar I., Iaskevich N. Copper and selenium nanoparticles as a new tool against antibiotic-resistant pathogenic microorganisms. *Khirurgiya. Vostochnaya Evropa = Surgery. Eastern Europe*, 2022, vol. 11, no. 3, pp. 315–328 (in Russian). <https://doi.org/10.34883/pi.2022.11.3.013>
6. Maciulevičius M., Vinčiūnas A., Brikas M., Butsen A., Tarasenko N., Račiukaitis G. On-line characterization of gold nanoparticles generated by laser ablation in liquids. *Physics Procedia*, 2013, vol. 41, pp. 531–538. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.03.112>
7. Rashed H. H., Moatasemballah J. Synthesis and characterization of Au:CuO nanocomposite by laser soldering on porous silicon for photodetector. *Journal of Al-Nahrain University*, 2017, vol. 20, no. 2, pp. 49–59. <https://doi.org/10.22401/juns.20.2.07>

8. Goncharov V. K., Kozadaev K. V., Markevich M. I., Puzyrev M. V., Slavashovich D. L., Chaplanov A. M. Possibilities of obtaining nickel nanoparticles in an aqueous medium using laser action. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2008, vol. 81, no. 2, pp. 217–222. <https://doi.org/10.1007/s10891-008-0026-3>
9. Sasi B., Gopchandran K. G. Nanostructured mesoporous nickel oxide thin films. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 11, art. 115613. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/11/115613>
10. Ezhilarasi A. A., Vijaya J. J., Kennedy L. J., Kaviyarasu K. Green mediated NiO nano-rods using Phoenix dactylifera (Dates) extract for biomedical and environmental applications. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 241, art. 122419. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122419>
11. Das S., Yadav A., Debnath N. Entomotoxic efficacy of aluminium oxide, titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles against *Sitophilus oryzae* (L.): A comparative analysis. *Journal of Stored Products Research*, 2019, vol. 83, pp. 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2019.06.003>
12. Aramesh M., Tran P. A., Ostrikov K., Prawer S. Conformal nanocarbon coating of alumina nanocrystals for biosensing and bioimaging. *Carbon*, 2017, vol. 122, pp. 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.101>
13. Fu G., Vary P. S., Lin C. T. Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 18, pp. 8889–8898. <https://doi.org/10.1021/jp0502196>
14. Bala N., Saha S., Chakraborty M., Maiti M., Das S., Basu R., Nandy P. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Hibiscus subdariffa leaf extract: effect of temperature on synthesis, anti-bacterial activity and anti-diabetic activity. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 7, pp. 4993–5003. <https://doi.org/10.1039/c4ra12784f>
15. Ezhilarasi A. A., Vijaya J. J., Kaviyarasu K., Zhang X., Kennedy L. J. Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using *Solanum trilobatum* extract for cytotoxicity, antibacterial and photocatalytic studies. *Surfaces and Interfaces*, 2020, vol. 20, art. 100553. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100553>
16. Suresh S., Karthikeyan S., Jayamoorthy K. Spectral investigations to the effect of bulk and nano ZnO on peanut plant leaves. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.01.005>
17. Xia T., Kovochich M., Liong M., Mädler L., Gilbert B., Shi H., Yeh J. I., Zink J. I., Nel A. E. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano*, 2008, vol. 2, no. 10, pp. 2121–2134. <https://doi.org/10.1021/nl800511k>
18. Wu Y., Kong L. Advance on toxicity of metal nickel nanoparticles. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, vol. 42, no. 7, pp. 2277–2286. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00491-4>

Информация об авторах

Довнар Руслан Игоревич – канд. мед. наук, доцент. Гродненский государственный медицинский университет (ул. Горького, 80, 230009, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: dr_ruslan@mail.ru. ORCID: 0000-0003-3462-1465.

Смотрин Сергей Михайлович – д-р мед. наук, профессор. Гродненский государственный медицинский университет (ул. Горького, 80, 230009, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: s.smotrin@mail.ru. ORCID: 0000-0002-3944-1124.

Ануфрик Славамир Степанович – д-р физ.-мат. наук, профессор. Гродненский государственный университет им. Я. Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: anufrick@grsu.by. ORCID: 0000-0002-5761-4965.

Анучин Сергей Николаевич – заведующий лабораторией. Гродненский государственный университет им. Я. Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: anuchin_sn@grsu.by. ORCID: 0000-0003-4699-4349.

Довнар Игорь Станиславович – канд. мед. наук, доцент. Гродненский государственный медицинский университет (ул. Горького, 80, 230009, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: dovigor16@gmail.com. ORCID: 0000-0002-1257-1826.

Иоскевич Николай Николаевич – д-р мед. наук, профессор. Гродненский государственный медицинский университет (ул. Горького, 80, 230009, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: inngrno@mail.ru. ORCID: 0000-0002-2954-0452.

Information about the authors

Dovnar Ruslan I. – Ph. D. (Medicine), Associate Professor. Grodno State Medical University (80, Gorky Str., 230009, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: dr_ruslan@mail.ru. ORCID: 0000-0003-3462-1465.

Smotryn Siarhei M. – D. Sc. (Medicine), Professor. Grodno State Medical University (80, Gorky Str., 230009, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: s.smotrin@mail.ru. ORCID: 0000-0002-3944-1124.

Anufrick Slavimir S. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: anufrick@grsu.by. ORCID: 0000-0002-5761-4965.

Anuchin Sergei N. – Head of the Laboratory. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: anuchin_sn@grsu.by. ORCID: 0000-0003-4699-4349.

Dovnar Igor S. – Ph. D. (Medicine), Associate Professor. Grodno State Medical University (80, Gorky Str., 230009, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: dovigor16@gmail.com. ORCID: 0000-0002-1257-1826.

Ioskevich Nikolai N. – D. Sc. (Medicine), Professor. Grodno State Medical University (80, Gorky Str., 230009, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: inngrno@mail.ru. ORCID: 0000-0002-2954-0452.

НАУКИ О ЗЕМЛЕ
EARTH SCIENCESУДК 504.45
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-72-78>Поступило в редакцию 22.12.2023
Received 22.12.2023**С. В. Какарека, Т. И. Кухарчик, К. О. Рябычин***Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***МИКРОПЛАСТИК В ВОДОЕМАХ ПРИБРЕЖНЫХ ОАЗИСОВ ВОСТОЧНОЙ
АНТАРКТИДЫ (НА ПРИМЕРЕ ОАЗИСА ХОЛМЫ ТАЛА, ЗЕМЛЯ ЭНДЕРБИ)***(Представлено академиком В. Ф. Логиновым)*

Аннотация. Приведены впервые полученные для пресноводных водоемов Восточной Антарктиды данные о содержании в воде частиц микропластика (на примере оазиса Холмы Тала, Земля Эндерби). Исследования выполнены во время 15-й Белорусской антарктической экспедиции в 2022/2023 гг. с отбором и фильтрацией воды из трех озер и одного временного водоема. Фильтрация осуществлялась в два этапа: в полевых условиях через планктонную сеть для концентрирования пробы и затем в лаборатории через фильтры типа «Белая лента». Высушенные фильтры после доставки в Минск проанализированы с помощью микроскопа, цифровой камеры и соответствующего программного обеспечения. Установлено, что частицы микропластика присутствуют во всех проанализированных пробах: доминируют волокна, на долю которых приходится 81 % общего количества частиц микропластика. Размер частиц, представленных фрагментами неправильной формы пластмасс, в 90 % случаев составляет менее 1 мм. Размер волокон в 91 % случаев находится в диапазоне от 1 до 5 мм с максимальным значением 16,4 мм. Показана важность развития исследований и оценки уровней микропластикового загрязнения водоемов Антарктики с учетом сезонных изменений их состояния, морфометрических и других особенностей.

Ключевые слова: пресноводные водоемы, микропластик, частицы, волокна, Антарктида

Для цитирования. Какарека, С. В. Микропластик в водоемах прибрежных оазисов Восточной Антарктиды (на примере оазиса Холмы Тала, Земля Эндерби) / С. В. Какарека, Т. И. Кухарчик, К. О. Рябычин // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 72–78. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-72-78>

Sergey V. Kakareka, Tamara I. Kukharchyk, Kiryl O. Rabychyn*Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***MICROPLASTICS IN THE FRESH WATERS OF THE COASTAL OASIS OF THE EAST ANTARCTICA
(ON AN EXAMPLE OF THE THALA HILLS, ENDERBY LAND)***(Communicated by Academician Vladimir F. Loginov)*

Abstract. The first data on the content of microplastic particles in freshwater reservoirs of the East Antarctica (by the example of the Thala Hills Oasis, Enderby Land) are presented. The studies were made during the 14th BAE in 2022/2023 with the selection and filtration of water from three lakes and one temporary reservoir. Filtration was carried out in two stages: in the field conditions through a plankton network to concentrate a sample and then in the laboratory through White Ribbon filters. Dried filters after delivery to Minsk were analyzed using a microscope, digital camera and consulting software. It was found that microplastic particles were present in all analyzed samples. Fibers dominated in all samples, amounting to 81 % of the total microplastic particles. The particle size, represented by fragments of irregularly shaped plastics, is less than 1 mm in 90 % of cases. The fiber size in 91 % of cases ranges from 1 to 5 mm with a maximum value of 16.4 mm. The importance of developing research and assessing the levels of microplastic pollution in Antarctic fresh water is shown with the consideration of seasonal changes in their condition, morphometric and other features.

Key words: freshwater bodies, microplastics, particles, fibers, Antarctica

For citation. Kakareka S. V., Kukharchyk T. I., Rabychyn K. O. Microplastics in the fresh waters of the coastal oasis of the East Antarctica (on an the example of the Thala Hills, Enderby Land). *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 72–78 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-72-78>

Введение. Загрязнение пластиком компонентов природной среды Антарктиды и Южного океана обсуждается в научной литературе с 1980-х годов [1–3]. Огромное количество пластика в океане выдвинуло эту проблему в перечень глобальных проблем современности. Особое внимание в последнее десятилетие уделяется частицам с размерами менее 5 мм, получившим название «микропластик», которые из-за малых размеров являются биодоступными для организмов по всей пищевой цепи и представляют угрозу живым организмам [4–6].

Частицы микропластика зафиксированы в пробах морской воды и донных отложениях у побережья моря Росса [7], донных морских отложениях вблизи станции Ротера на острове Аделэйд [8], в поверхностных водах у Антарктического полуострова [9], в поверхностных и глубинных водах моря Уэдделла [10].

В отношении пресноводных водоемов исследования пока не проводились. Имеются лишь данные о содержании частиц микропластика в ручье на полуострове Байерс острова Ливингстон [11]. Полученные результаты для данного водотока, а также наличие микропластика в поверхностных отложениях ледника на острове Кинг-Джордж [12] и в снежном покрове в районе острова Росс [13] подтверждают распространение данного типа загрязнения и в наземных экосистемах Антарктики, несмотря на ее удаленность и отсутствие антропогенных источников, типичных для других континентов.

Вышесказанное явилось основанием постановки исследований в районе горы Вечерней, Холмов Тала, Земли Эндерби, в ходе которого ставились задачи апробации методов отбора и фильтрации проб воды и получение первых данных о возможных концентрациях микропластика в пресноводных водоемах Восточной Антарктиды.

Материалы и методы исследования. *Общие сведения о районе проведения работ и объектах.* Исследования выполнены в восточной части Холмов Тала, Земля Эндерби, Восточная Антарктида во время 14-й Белорусской антарктической экспедиции в 2022/2023 гг. Отбор проб осуществлялся из озер Нижнее, Верхнее-1 и Верхнее-3, расположенных в долине, вытянутой между грядками практически параллельно берегу моря Космонавтов, и водоема на сопке Рубин. Общая характеристика данных водоемов приведена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Основные параметры исследованных озер и временных водоемов восточной части Холмов Тала

Table 1. The main parameters of investigated lakes and temporary pond of east Thala Hills, Enderby Land

Название водоема Name of the reservoir	Район Area	Долгота Longitude	Широта Latitude	Абсолютная высота, м Absolute height, m	Площадь, м ² Area, m ²	Глубина максимальная, м Maximum depth, m
оз. Нижнее	Долина между грядками м. Доступный и г. Вечерней	46,15284	-67,65750	40,3	15000	4,0
оз. Верхнее-1		46,14685	-67,65680	44	520	0,7
оз. Верхнее-3		46,15449	-67,65706	42	830	–
Временный водоем	Сопка Рубин	46,18552	-67,65971	72	150	–

Все озера проточные, снежно-ледникового питания. Самое большое озеро Нижнее, расположенное на отметках 40,3 м н. у. м., является приемником вод из системы вышерасположенных озер, получивших название Верхнее. Максимальная глубина – 4 м, толщина льда варьирует от 0,7 до 2 м. Озеро практически никогда не вскрывается полностью ото льда.

Озера Верхнее-1 и Верхнее-3 являются мелководными и, как правило, полностью освобождаются ото льда в летний период. В 2023 г. озеро Верхнее-1 вскрылось полностью к середине января; озеро Верхнее-3 в данном сезоне вскрывалось частично.

Методы фильтрации воды. Для улавливания частиц микропластика выполнялась фильтрация проб поверхностных вод с помощью планктонной сети с диаметром отверстий 45 мкм. В нижней части сетки расположен приемный стакан объемом 50 мл с отводом для слива концентрированной пробы с металлическим лабораторным зажимом (зажим Мора). В месте пробоотбора через сеть вручную с использованием емкости с известным объемом пропускалось необходимое количество воды. На озере Нижнем для забора воды использовалась мотопомпа с заранее измеренным расходом. Перед проведением пробоотбора для предотвращения пере-

крестного загрязнения сеть промывалась водой из водоема, из которого должен производиться отбор, объемом не менее либо равным объему будущей пробы.

После процесса концентрирования стенки сетки еще раз промывались по всей внутренней площади для смыва вероятных частиц внутрь приемного стакана, после чего его содержимое сливалось в чистую стерильную пробирку и доставлялось на станцию. По прибытию проба воды из пробирки сразу переливалась на чистый фильтр и фильтровалась через фильтр «Белая лента». После фильтрации фильтр оставлялся в воронке для высыхания (под крышкой из фольги). Далее складывался в 4 раза и помещался в стерильную чашку Петри с указанием даты отбора пробы, водоема и объема воды, пропущенного через сеть и/или фильтр. Чашки Петри тщательно запаковывались и хранились на станции до отправки в Беларусь.

Определение частиц микропластика. После доставки проб в Минск пробы фильтров после извлечения из чашки Петри анализировались с использованием цифровой камеры для микроскопа TourCam и соответствующего программного обеспечения. Каждая замеченная частица фиксировалась в виде фотографии и сохранялась в определенный каталог, содержащий информацию о пробе. После получения изображений всех частиц с поверхности всех фильтров проводился подсчет частиц с выделением фрагментов неправильной формы, пленок и волокон. Фиксировался цвет частиц и их размер. Содержание частиц микропластика в пробах, полученных для озер Нижнее, Верхнее-1, Верхнее-3 и временного водоема на сопке Рубин, оценивалось с учетом всех форм частиц и объема профильтрованной воды; результаты представлялись как количество частиц в одном метре кубическом (ед/м³).

Результаты и их обсуждение. Исследования показали, что во всех профильтрованных пробах присутствуют частицы микропластика; их содержание варьирует от 16 до 608 ед/м³ (табл. 2). Минимальные концентрации получены для озера Нижнее и временного водоема на сопке Рубин, максимальные – для озера Верхнее-3.

Т а б л и ц а 2. Содержание частиц микропластика в пробах поверхностных вод озиса Холмы Тала, Земля Эндербри

Table 2. Content of microplastic particles in surface water samples from the Thala Hills, Enderby Land

Название водоема Name of the reservoir	Дата фильтрации Filter date	Объем воды, пропущенный через фильтр, л Volume of water passed through the filter, l	Количество частиц на фильтре, ед. Number of particles on the filter, units		Содержание частиц микропластика, ед/м ³ Content of microplastic particles, units/m ³
			волокна fibers	фрагменты fragments	
оз. Нижнее	29.03.2023	500	8	0	16
оз. Верхнее-1	07.02.2023	120	16	1	142
оз. Верхнее-3	15.02.2023	120	55	18	608
Временный водоем, сопка Рубин	08.02.2023	60	1	0	17

Частицы микропластика в пробах воды представлены волокнами и фрагментами неправильной формы (рис. 1).

Во всех пробах доминируют волокна, на долю которых приходится около 80 % всех частиц (рис. 2). В оз. Верхнее-3 соотношение волокон и фрагментов составляет соответственно 75 и 25 %.

Анализ выявленных частиц микропластика показал, что размер частиц, представленных фрагментами неправильной формы пластмасс, в 90 % случаев составляет менее 1 мм при диапазоне от 0,26 до 1,96 мм (рис. 3, а). Размеры волокон изменяются от 0,17 до 16,4 мм, хотя основное количество данных частиц микропластика (91 %) находится в нижнем диапазоне значений (рис. 3, б). Средний размер фрагментов оценивается в 0,52 мм, волокон – 2,10 мм.

По цвету частицы микропластика дифференцируются на синие, черные/темно-серые, красные и оранжевые. Из общего количества частиц на долю синих и черных/темно-серых приходится по 42 и 43 % соответственно (рис. 4). Достаточно часто встречаются красные частицы (14 %) и в единичных случаях – оранжевые (1 %). При этом характерно, что частицами красного цвета

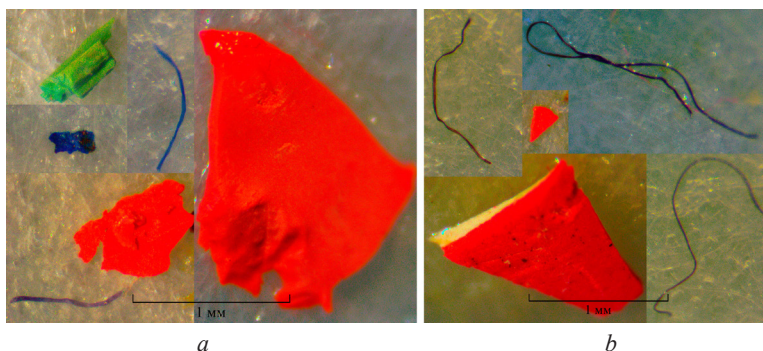


Рис. 1. Примеры обнаруженных частиц микропластика в пробах воды из водоемов оазиса Холмы Тала: *a* – оз. Нижнее, *b* – оз. Верхнее-3

Fig. 1. Examples of detected microplastic particles in the water samples from the Thala Hills: *a* – Nizhnee lake, *b* – Verhnee-3 lake

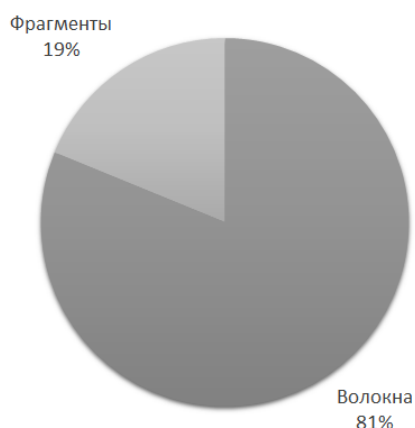


Рис. 2. Распределение частиц микропластика в пробах воды из водоемов оазиса Холмы Тала

Fig. 2. Distribution of microplastic particles in the waters samples from the Thala Hills

являются лишь фрагменты неправильной формы пластмасс (один фрагмент синего цвета), тогда как синих, темных и оранжевых – лишь волокна.

Установлено, что частицы микропластика присутствуют на фильтрах после фильтрации не только нескольких десятков литров воды, но и небольших объемов (1 и 5 л). Так, при фильтрации 1 л воды зафиксированы лишь волокна темного цвета, 5 л – волокна, фрагменты и шарик (возможно полистирол). По цвету дифференциация аналогична вышеописанной.

Полученные первые количественные оценки содержания частиц микропластика в пресноводных аквальных системах оазиса Вечерний подтверждают новый тип их загрязнения – микропластиковое. Зафиксированные концентрации (16–608 ед/м³) существенно выше значений, представленных в [11] для вод ручья п-ва Байерс на острове Ливингстон, где их диапазон находился в пределах 0,47–1,43 ед/1000 м³. Следует отметить, что водоток на полуострове Байерс характеризует территорию, удаленную от антарктических станций, тогда

как озера в оазисе Вечерний испытывают достаточно длительное антропогенное воздействие. Различия в содержании микропластика могут быть также обусловлены разными предпосылками

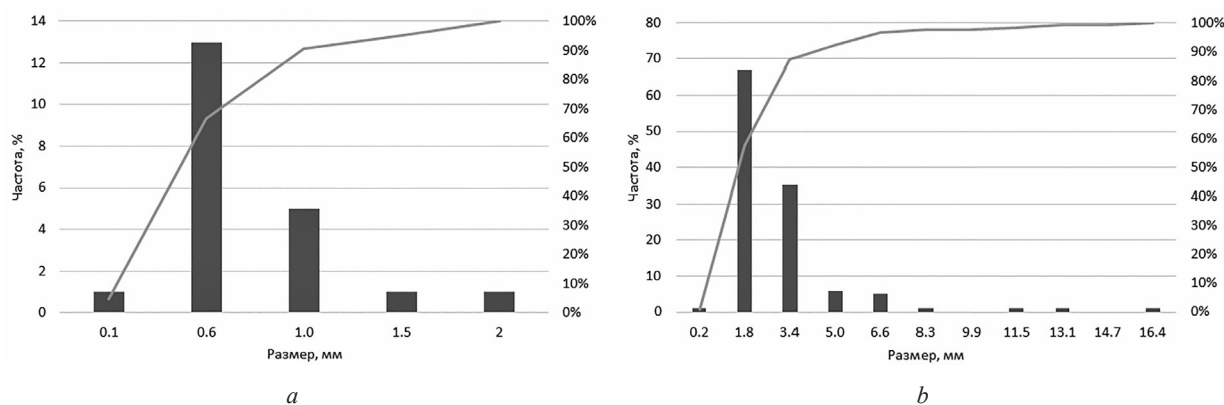


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц микропластика в пробах воды из водоемов оазиса Холмы Тала по размерам: *a* – частиц; *b* – волокон

Fig. 3. Histograms of microplastic particle size distribution in the waters samples from the Thala Hills: *a* – particles; *b* – fibers

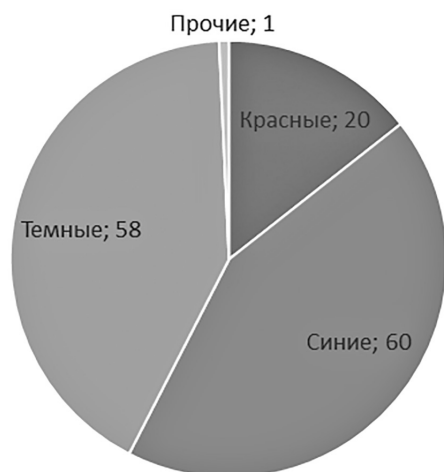


Рис. 4. Распределение частиц микропластика в пробах воды из водоемов оазиса Холмы Тала по цвету

Fig. 4. Distribution of microplastic particles in the waters samples from the Thala Hills by color

водоемов и водотоков аккумуляции и/или выноса загрязняющих веществ.

Как известно, освоение оазиса Вечерний было начато с конца 1970-х годов и определенные изменения химического состава снеговых вод и поверхностных водоемов были показаны нами ранее [14]. Учитывая близость озер к сооружениям бывшей полевой базы и станции, которые находятся на расстоянии от менее 50 до 200 м от них, логично ожидать поступления в них загрязняющих веществ. Временный водоем на сопке Рубин по сравнению с исследуемыми озерами является самым удаленным от станции (около 1,5 км) и, вероятно, в меньшей степени испытывает воздействие. Выявленные же различия в содержании микропластика в озерах Нижнее, Верхнее-1 и Верхнее-3, представляющих собой связанную систему, обусловлены их морфологическими особенностями, ледовым режимом. Можно предположить, что повышенное количество частиц микропластика в озерах Верхнее-3 и Верхнее-1 связано с их открытой поверхностью в летнее время. Что касается озера Нижнее, то постоянный лед мощностью до 2 м в не-

которой степени экранирует поступление в аквальную систему твердых частиц с атмосферными выпадениями или ветровым переносом. Привнос микропластика возможен с тальми снеговыми водами, а также водами вышележащих в гипсометрическом отношении озер Верхнее-1 и Верхнее-3.

Наличие фрагментов пластмасс красного цвета в воде озер указывает на важность локальных источников загрязнения, поскольку такие частицы, судя по их цвету и форме, представляют собой фрагменты краски со зданий. В Антарктиде отшелушивание красок и покрытий с окрашенных зданий, инфраструктурных сооружений и различных транспортных средств в местах базирования научных станций, износ и разрушение различных изделий из полимерных материалов рассматривается как один из источников поступления микропластика в окружающую среду [15]. По данным [16], поступление в Антарктику частиц волокон осуществляется преимущественно с воздушными массами.

Как известно, талые снеговые и ледовые воды являются основным источником питания пресноводных водоемов Антарктики. Однако изучение содержания частиц микропластика в снежном покрове начато относительно недавно и результаты характеризуют лишь некоторые регионы данного континента. Например, в районе острова Росса вблизи новозеландской антарктической станции Скотт-Бэйс микропластик был идентифицирован во всех образцах антарктического снега при средней концентрации 29 ед/л [13], что в пересчете на метр кубический составляет 29000 ед. Авторами было показано, что источники поступления микропластика были как местные (поскольку выявленные полимеры соответствовали полимерам, используемым в одежде и оборудовании с близлежащих исследовательских станций), так и поступления с дальним переносом воздушных масс [13]. Аналогичный вывод был сделан и в отношении источников микропластика на леднике Коллинз на острове Кинг-Джордж [12].

В оазисе Холмы Тала вследствие длительного периода его использования наиболее вероятными источниками поступления частиц волокон в водоемы может быть износ одежды полярников, истирание различных синтетических тросов, а также сточные воды. Но как и в других регионах трансграничный перенос волокон микропластика также не исключается. В отношении типов полимеров пока нет данных. На основании результатов исследований в районе итальянской станции Марио Зуккелли в районе залива Терра Нова в море Росса было установлено, что волокна представлены полиэтилентерефталатом и целлюлозно-полиамидными композитами, что соответствовало полимерному составу верхней технической одежды, используемой персоналом.

Заключение. Впервые для Восточной Антарктиды получены количественные оценки содержания частиц микропластика в пресноводных водоемах. Диапазон замеренных концентраций в пробах воды составил 16–608 ед/м³, что согласуется с результатами исследований, касающихся удаленных регионов на других континентах. На основании морфологии частиц, их размеров и цвета установлены наиболее вероятные источники поступления частиц микропластика в водоемы, включающие рассеяние частичек полимерных покрытий с различных сооружений станции и транспортных средств, а также волокон с синтетической одежды и полярного снаряжения.

Приведенные данные подчеркивают важность изучения частиц микропластика в пресноводных водоемах этого полярного региона, являющихся на многих станциях источниками питьевой воды, с оценкой уровней загрязнения их микропластиком с учетом сезонных изменений их состояния, морфометрических и других особенностей. Изучение, помимо проб воды, донных отложений, а также снежного покрова и почвы в пределах водосборов позволит определить вклад локальных источников в загрязнение водоемов. В целом, комплексные исследования целесообразны для разработки и принятия природоохранных мер по предотвращению рассеяния частиц микропластика с различными техногенными потоками.

Список использованных источников

1. Bonner, W. N. Neck collars on fur seals, *Arctocephalus gazella* at South Georgia / W. N. Bonner, T. S. McCann // *British Antarctic Survey Bulletin*. – 1982. – Vol. 57. – P. 73–77.
2. Croxall, J. Entanglement in man-made debris of Antarctic fur seals at Bird Island, South Georgia / J. Croxall, S. Rodwell, I. Boyd // *Marine Mammal Science*. – 1990. – Vol. 6, N 3. – P. 221–233. <https://doi.org/10.1111/j.1748-7692.1990.tb00246.x>
3. High abundances of microplastic pollution in deep-sea sediments: evidence from Antarctica and the Southern Ocean / E. M. Cunningham [et al.] // *Environmental Science Technology*. – 2020. – Vol. 54, N 21. – P. 13661–13671. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03441>
4. Zhang, M. Marine plastic pollution in the polar south: Responses from Antarctic Treaty System / M. Zhang, M. Haward, J. McGee // *Polar Record*. – 2020. – Vol. 56, N 36. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1017/s0032247420000388>
5. Plastics everywhere: first evidence of polystyrene fragments inside the common Antarctic collembolan *Cryptopygus antarcticus* / E. Bergami [et al.] // *Biology Letters*. – 2020. – Vol. 16, N 6. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2020.0093>
6. Macro- and Microplastics in the Antarctic Environment: Ongoing Assessment and Perspectives / E. Rota [et al.] // *Environments*. – 2022. – Vol. 9, N 7. – Art. 93. <https://doi.org/10.3390/environments9070093>
7. Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): occurrence, distribution and characterization by FTIR / A. Cincinelli [et al.] // *Chemosphere*. – 2017. – Vol. 175. – P. 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.024>
8. Microplastics in marine sediments near Rothera Research Station, Antarctica / S. Reed [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2018. – Vol. 133. – P. 460–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.068>
9. Plastics in sea surface waters around the Antarctic Peninsula / A. L. d. F. Lacerda [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – Art. 3977. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40311-4>
10. Microplastics in the Weddell Sea (Antarctica): a forensic approach for discrimination between environmental and vessel-induced microplastics / C. Leistschneider [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2021. – Vol. 55, N 23. – P. 15900–15911. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05207>
11. First detection of microplastics in the freshwater of an Antarctic Specially Protected Area / M. González-Pleiter [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2020. – Vol. 161. – Art. 111811. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111811>
12. A pilot study about microplastics and mesopelagic in an Antarctic glacier / M. González-Pleiter [et al.] // *The Cryosphere*. – 2021. – Vol. 15, N 6. – P. 2531–2539. <https://doi.org/10.5194/tc-15-2531-2021>
13. First evidence of microplastics in Antarctic snow / A. R. Aves [et al.] // *The Cryosphere*. – 2022. – Vol. 16, N 6. – P. 2127–2145. <https://doi.org/10.5194/tc-16-2127-2022>
14. Major and trace elements content in freshwater lakes of Vecherny Oasis, Enderby Land, East Antarctica / S. Kakareka [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol. 255, N 1. – Art. 113126. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113126>
15. Preliminary investigation on effects of size, polymer type, and surface behavior on the vertical mobility of microplastics in a porous media / V. P. Ranjan [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2023. – Vol. 864. – Art. 161148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161148>
16. The transport and fate of microplastic fibers in the Antarctic: The role of multiple global processes / E. M. Cunningham [et al.] // *Frontiers in Marine Science*. – 2022. – Vol. 9. – Art. 1056081. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.1056081>

References

1. Bonner W. N., McCann T. S. Neck collars on fur seals, *Arctocephalus gazella* at South Georgia. *British Antarctic Survey Bulletin*, 1982, vol. 57, pp. 73–77.

2. Croxall J., Rodwell S., Boyd I. Entanglement in man-made debris of Antarctic fur seals at Bird Island, South Georgia. *Marine Mammal Science*, 1990, vol. 6, no. 3, pp. 221–233. <https://doi.org/10.1111/j.1748-7692.1990.tb00246.x>
3. Cunningham E. M., Ehlers S. M., Dick J. T., Sigwart J. D., Linse K., Dick J. J., Kiriakoulakis K. High abundances of microplastic pollution in deep-sea sediments: evidence from Antarctica and the Southern Ocean. *Environmental Science Technology*, 2020, vol. 54, no. 21, pp. 13661–13671. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03441>
4. Zhang M., Haward M., McGee J. Marine plastic pollution in the polar south: Responses from Antarctic Treaty System. *Polar Record*, 2020, vol. 56, no. 36, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1017/s0032247420000388>
5. Bergami E., Rota E., Caruso T., Birarda G., Vaccari L., Corsi I. Plastics everywhere: first evidence of polystyrene fragments inside the common Antarctic collembolan *Cryptopygus antarcticus*. *Biology Letters*, 2020, vol. 16, no. 6. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2020.0093>
6. Rota E., Bergami E., Corsi I., Bargagli R. Macro- and Microplastics in the Antarctic Environment: Ongoing Assessment and Perspectives. *Environments*, 2022, vol. 9, no. 7, art. 93. <https://doi.org/10.3390/environments9070093>
7. Cincinelli A., Scopetani C., Chelazzi D., Lombardini E., Martellini T., Katsoyiannis A., Fossi M. C., Corsolini S. Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): occurrence, distribution and characterization by FTIR. *Chemosphere*, 2017, vol. 175, pp. 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.024>
8. Reed S., Clark M., Thompson R., Hughes K. A. Microplastics in marine sediments near Rothera Research Station, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, vol. 133, pp. 460–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.068>
9. Lacerda A. L. d. F., Rodrigues L. d. S., van Seville E., Rodrigues F. L., Ribeiro L., Secchi E. R., Kessler F., Proietti M. C. Plastics in sea surface waters around the Antarctic Peninsula. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, art. 3977. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40311-4>
10. Leistenschneider C., Burkhardt-Holm P., Mani T., Primpke S., Taubner H., Gerdt G. Microplastics in the Weddell Sea (Antarctica): a forensic approach for discrimination between environmental and vessel-induced microplastics. *Environmental Science & Technology*, 2021, vol. 55, no. 23, pp. 15900–15911. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05207>
11. González-Pleiter M., Edo C., Velázquez D., Casero-Chamorro M. C., Leganés F., Quesada A., Fernández-Piñas F., Rosal R. First detection of microplastics in the freshwater of an Antarctic Specially Protected Area. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, vol. 161, art. 111811. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111811>
12. González-Pleiter M., Lacerda G., Edo C., Lozoya J. P., Leganés F., Fernández-Piñas F., Rosal R., Teixeira-de-Mello F. A pilot study about microplastics and mesopelagic in an Antarctic glacier. *The Cryosphere*, 2021, vol. 15, no. 6, pp. 2531–2539. <https://doi.org/10.5194/tc-15-2531-2021>
13. Aves A. R., Revell L. E., Gaw S., Ruffell H., Schuddeboom A., Wotherspoon N. E., LaRue M., McDonald A. J. First evidence of microplastics in Antarctic snow. *The Cryosphere*, 2022, vol. 16, no. 6, pp. 2127–2145. <https://doi.org/10.5194/tc-16-2127-2022>
14. Kakareka S., Kukharchyk T., Kurman P. Major and trace elements content in freshwater lakes of Vecherny Oasis, Enderby Land, East Antarctica. *Environmental Pollution*, 2019, vol. 255, no. 1, art. 113126. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113126>
15. Ranjan V. P., Joseph A., Sharma H. B., Goel S. Preliminary investigation on effects of size, polymer type, and surface behaviour on the vertical mobility of microplastics in a porous media. *Science of the Total Environment*, 2023, vol. 864, art. 161148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161148>
16. Cunningham E. M., Seijo N. R., Altieri K. E., Audh R. R., Burger J. M., Bornman T. G., Fawcett S., Gwinnett C. M. B., Osborne A. O., Woodall L. C. The transport and fate of microplastic fibers in the Antarctic: The role of multiple global processes. *Frontiers in Marine Science*, 2022, vol. 9, art. 1056081. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.1056081>

Информация об авторах

Какарека Сергей Витальевич – д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sk001@yandex.ru.

Кухарчик Тамара Иосифовна – д-р геогр. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tkukharchyk@gmail.com.

Рябычин Кирилл Олегович – мл. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ryabychin.ltp.bas@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.

Kukharchyk Tamara I. – D. Sc. (Geography), Professor, Chief Researcher. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Skorina Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tkukharchyk@gmail.com.

Ryabychin Kiryl O. – Junior Researcher. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Skorina Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ryabychin.ltp.bas@gmail.com.

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

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

УДК 536.2.001
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-79-88>

Поступило в редакцию 09.06.2023
Received 09.06.2023

В. А. Кот

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧКИ ОТРЫВА ЛАМИНАРНОГО
ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ НА ПРИМЕРЕ ТЕЧЕНИЙ ТИПА ХОВАРТА–ТАНИ**

(Представлено членом-корреспондентом Н. В. Павлюкевичем)

Аннотация. Предложен новый подход в расчете ламинарного пограничного слоя в замедленных течениях, основанный на описании профиля скорости полиномом с неопределенной степенью и с введением двух дополнительных, зависящих от координаты, параметров, один из которых задает точку отрыва пограничного слоя от стенки при достижении данным параметром нулевого значения. В работе получен дальнейший подход, основанный на трех интегральных соотношениях и переводящий задачу к системе из трех обыкновенных дифференциальных уравнений. Проведенный численный анализ на примере течения Ховарта–Тани подтвердил высокую точность определения точки отрыва ламинарного пограничного слоя. Показано, что введение в рассмотрение вполне определенных ограничений для внешней стороны пограничного слоя позволяет найти решения задачи, которые адекватно и достаточно точно описывают распределение скорости потока в пределах пограничного слоя, причем в любой точке вплоть до места его отрыва. Предложенный численно-аналитический метод расчета, основанный на трех интегральных соотношениях и двух дополнительных параметрах с описанием профиля скорости полиномом с неопределенной степенью может быть распространен на другие замедленные течения, омывающие гладкие двумерные поверхности.

Ключевые слова: ламинарный пограничный слой, течение Ховарта, течение Тани, точка отрыва, сингулярность, полиномиальные решения, интегральные методы

Для цитирования. Кот, В. А. К вопросу определения точки отрыва ламинарного пограничного слоя на примере течений типа Ховарта–Тани / В. А. Кот // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 1. – С. 79–88. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-79-88>

Valery A. Kot

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**ON THE PROBLEM OF DETERMINING THE SEPARATION POINT OF THE LAMINAR BOUNDARY
LAYER BY THE EXAMPLE OF THE HOWART–TANI FLOW**

(Communicated by Corresponding Member Nikolai V. Pavlyukevich)

Abstract. A new approach is proposed how to calculate the laminar boundary layer in slow flows. It is based on describing the velocity profile using a polynomial of indefinite degree and on introducing two additional coordinate-dependent parameters, one of which defines the separation of the boundary layer from a wall once this parameter reaches zero. The approach based on three integral relations and reducing the problem to the system of three ordinary differential equations was further developed. A numerical analysis performed for the Howart–Tani flow showed that the separation point of a laminar boundary layer is determined highly exactly using this approach. It was shown that introducing into consideration certain restrictions for the outer surface of a boundary layer allows one to find the problem solutions which would adequately define and fairly exactly determine the flow velocity distribution within this layer, and at any point up to the point of its separation. The proposed numerical-analytical calculation method based on three integral relations and two additional parameters and

involving the definition of the flow velocity profile by a polynomial of indefinite degree can be extended to other slow flows past smooth two-dimensional surfaces.

Keywords: laminar boundary layer, Howart and Tani flows, separation point, singularity, polynomial solutions, integral methods

For citation. Kot V. A. On the problem of determining the separation point of the laminar boundary layer by the example of the Howart–Tani flow. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 1, pp. 79–88 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-1-79-88>

Введение. В настоящее время общим методом получения решений для вязких течений является численное решение полных уравнений Навье–Стокса [1]. Однако этот подход отнимает много времени и требует больших вычислительных ресурсов. Во многих задачах необходимо знать, будет ли отрываться пограничный слой (ПС) от поверхности конкретного тела либо нет, а также точное место возможного отрыва. Это важно для многих задач, в частности, при проектировании конструкций аэродинамических профилей либо, например, подводных крыльев, в которых следует избегать отрыва набегающего потока с целью поддержания низкого сопротивления. Определение точки отрыва ламинарного ПС является предметом многих исследований. Обычная процедура расчета состоит в применении численных методов к основному дифференциальному уравнению в частных производных с вычислением полного поля скоростей и определением критической точки отрыва S (рис. 1, *a*). Следует отметить, что данная процедура решения не лишена трудностей, поскольку касательное напряжение на стенке, о чем пойдет речь ниже, сингулярным образом стремится к нулю в точке отрыва.

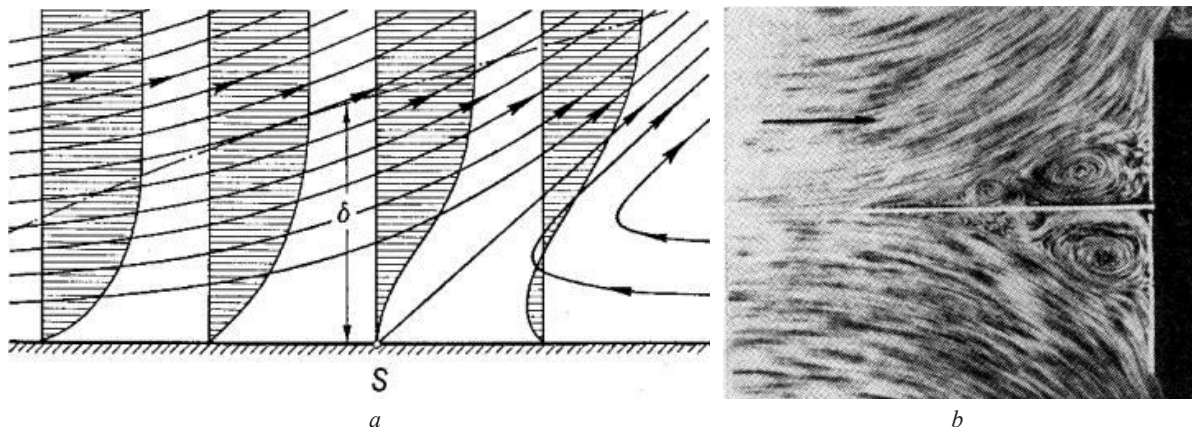


Рис. 1. Схема течения в пограничном слое вблизи точки отрыва S (*a*) и замедленное застойно-точечное течение с отрывом (*b*) [2]

Fig. 1. Diagram of the flow in the boundary layer near the separation point S (*a*) and retarded stagnation-point flow with separation (*b*) [2]

Общий анализ состояния проблемы. Одно из первых описаний решений, связанных с анализом сингулярности в точке отрыва ПС, принадлежит, по всей видимости, Д. Хартри [3], который предпринял попытку повысить точность решения Л. Ховарта [4] в задаче для линейно-запаздывающего потока (течения). Отталкиваясь от работы Д. Хартри [3], подтверждающей наличие сингулярности в точке отрыва ПС, С. Гольдштейн [5] аналитически исследовал природу обнаруженной сингулярности. Сделав некоторые допущения, им разработана формальная асимптотическая модель течений для области, непосредственно примыкающей к точке отрыва. В частности, сделан вывод о том, что касательное напряжение на стенке τ_w стремится в данной точке к нулю, что можно записать в виде обращения в нуль градиента скорости $u(y, x)$ перпендикулярно стенке:

$$\tau_w = 0 \rightarrow v \frac{\partial u(y, x)}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0, \quad (1)$$

где y, x – поперечная и продольная координаты соответственно; v – коэффициент динамической вязкости. При этом касательное напряжение изменяется как квадратный корень от расстояния,

измеренного вверх по течению от точки отрыва. Вопрос о том, устранима ли сингулярность при разделении, достаточно подробно рассмотрен К. Стюартсоном [6], который пришел к выводу, что дозвуковое течение не может оставаться аналитическим вблизи точки отрыва и, следовательно, сингулярность остается неустранимой.

В. Верле [7] представил аналитическую схему определению точки отрыва ПС, которая не требует полного решения основного дифференциального уравнения в частных производных и связана с решением набора обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Данный метод оказался весьма точным для нескольких типов внешних потоков. Аналогичные (примерно с теми же результатами) расчеты по определению точки отрыва проведены в [8]. Упрощенный интегральный подход в совокупности с последующей численной схемой применен авторами [9]. Их метод показал относительно неплохие результаты для ряда классических замедленных течений. А. Санмону [10] рассмотрел особенности решения уравнения ламинарного ПС в точке отрыва, отметив, в частности, работы Л. Ховарта [4], С. Гольдштейна [5], Е. Акинрелере [11], в которых окончательно подтверждено существование сингулярности в несжимаемом пограничном слое при отрыве. Рассмотрено течение при больших числах Рейнольдса вдоль поверхности с быстрым возрастанием скорости в ПС от нуля на поверхности до конечного значения в основном потоке. Обнаружено, что всякий раз, когда происходит отрыв, уравнения ПС становятся несправедливыми, т. е. перестают выполняться.

Течения Ховарта–Тани характеризуются функцией внешнего потока [2]

$$U(x^*) = U_0 - a^*(x^*/L)^n \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

где U_0 и L – характерные скорость и длина; x^* – продольная координата. В безразмерном виде данные течения, как правило, описываются как [2]

$$U/U_0 = 1 - ax^n.$$

Для течения Ховарта имеем $n = 1$. Данный вариант можно интерпретировать как течение в канале, в котором одна часть имеет параллельные стенки (скорость потока U_0), а следующая либо сужается ($a < 0$), либо расширяется ($a > 0$). Если положить $a = 1$, т. е.

$$U/U_0 = 1 - x,$$

то данный вариант можно представить течением вдоль плоской стенки, начинающимся в точке $x = 0$ и встречающим бесконечно протяженную стенку под прямым углом в точке $x = 1$. Это – замедленный застойно-точечный поток с критической точкой $x = 1$ (рис. 1, *b*). Его можно еще интерпретировать как течение на пластине в расширяющемся канале (диффузоре) [2]. Для течений Тани $n = 2, 4, 8$ [12]. Перейдя к новой координате $\sqrt[n]{a}x \rightarrow x$, получаем

$$U/U_0 = 1 - x^n \quad (n = 1, 2, 4, 8) \tag{1}$$

либо в альтернативной форме

$$U/U_0 = 1 - x^{2^k} \quad (k = 0, 1, 2, 3). \tag{2}$$

Целью настоящей работы является представление новой численно-аналитической схемы расчета ПС для потенциальных замедленных течений типа Ховарта–Тани с определением точки отрыва. Данная работа явилась логичным продолжением наших исследований [13] и призвана расширить область применения развиваемых новых подходов при расчете ПС с возможностью практически точного определения точки отрыва.

Постановка задачи и определяющие соотношения. Уравнения Прандтля для двумерного течения в приближении пограничного слоя имеют вид [1; 2]

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + U \frac{dU}{dx} \tag{3}$$

с граничными условиями

$$u(0, x) = 0, \quad v(0, x) = 0, \quad u(\infty, x) = U(x).$$

Для пограничного слоя толщиной $\delta = \delta(x)$ запишем граничные условия:

$$u(0, x) = 0, \quad u(\delta, x) = U(x),$$

$$\frac{\partial u(\delta, x)}{\partial y} = \frac{\partial^2 u(\delta, x)}{\partial y^2} = \frac{\partial^3 u(\delta, x)}{\partial y^3} = \frac{\partial^4 u(\delta, x)}{\partial y^4} = \dots = 0.$$

Проинтегрировав уравнения (3) по области $y = [0, \delta]$ с весом u^m ($m = 0, 1, 2$) получаем интегральные соотношения [14]

$$\begin{aligned} \frac{2}{U^2} \left(\frac{d(U^2 \delta^*)}{dx} + U \frac{dU}{dx} \delta_1 \right) &= \frac{\omega}{\frac{1}{2} \rho U}, & \frac{1}{U^3} \frac{d}{dx} (U^3 \delta_2) &= \frac{2}{\rho U} \delta_1^k, \\ \frac{1}{U^4} \left(\frac{d(U^4 \delta_3)}{dx} - 3U^3 \frac{dU}{dx} \delta_1 \right) &= 6 \frac{\nu}{U^4 \delta^2} \delta_2^k, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \delta^* &= \int_0^1 (1 - \tilde{u}) d\zeta, & \delta_1 &= \int_0^1 (1 - \tilde{u}) \tilde{u} d\zeta, & \delta_2 &= \int_0^1 \tilde{u} (1 - \tilde{u}^2) d\zeta, & \delta_3 &= \int_0^1 \tilde{u} (1 - \tilde{u}^3) d\zeta, \\ \delta_1^k &= \int_0^1 \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \zeta} \right)^2 d\zeta, & \delta_2^k &= \int_0^1 \tilde{u} \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \zeta} \right)^2 d\zeta, & \omega &= \left. \frac{\partial u}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=0}, & \tilde{u} &= \frac{u}{U}, & \zeta &= \frac{y}{\delta}. \end{aligned} \quad (5)$$

В общем виде мы можем записать

$$\left(\frac{n+2}{n+1} - H_{\frac{n-1}{n+1}} \right) \Lambda + \frac{M}{n+1} = n \frac{\delta_{n-1}^k}{\delta_{n+1}} \quad (n = 2, 3, \dots),$$

где $\Lambda = U' \delta^2$, $M = U \delta \delta'$, $H_{\frac{n-1}{n+1}} = \delta_{n-1} / \delta_{n+1}$.

Введя в рассмотрение безразмерные параметры

$$\gamma = \gamma(x) = \frac{\delta^2}{\nu} U, \quad \mu = \mu(x) = \frac{U_0}{U} \delta \left. \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} \right|_{y=0}, \quad (6)$$

вместо (4) получаем определяющие соотношения

$$\begin{aligned} 2\mu &= (2\delta^* + 3\delta_1) \gamma \frac{U'}{U} + \delta_1 \gamma' + 2\gamma \delta_1', & 4\delta_1^k &= 2\gamma \delta_2' + \delta_2 \left(\gamma' + 5\gamma \frac{U'}{U} \right), \\ 12\delta_2^k + 6\gamma \delta^* \frac{U'}{U} &= 2\gamma \delta_3' \mu' + \delta_3 \left(\gamma' + 7\gamma \frac{U'}{U} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

которые далее будут использованы при расчете профиля скорости течений типа Ховарта–Тани с определением точки отрыва x_s .

Опишем искомый профиль скорости в ПС полиномом

$$\tilde{u} = 1 - (1 + a\zeta + b\zeta^2)(1 - \zeta)^{p(n)}, \quad p \geq 4, \quad (8)$$

в котором степень $p = p(n)$ задана в виде некоторой функции от степени n , задающей вид течения (1). Полином (8) автоматически удовлетворяет условиям

$$\tilde{u}(0) = 0, \quad \tilde{u}(1) = 1, \quad \frac{\partial \tilde{u}(1, x)}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 \tilde{u}(1, x)}{\partial \zeta^2} = \frac{\partial^3 \tilde{u}(1, x)}{\partial \zeta^3} = \frac{\partial^4 \tilde{u}(1, x)}{\partial \zeta^4} = \dots = 0. \quad (9)$$

С учетом (9) вместо (8) имеем

$$\tilde{u} = 1 - (1 + (p - \mu)\zeta + b\zeta^2)(1 - \zeta)^{p(n)}. \quad (10)$$

При известной степени p полином (10) содержит три неизвестные величины: μ , γ и b . Подстановка (10) в (5) и (7) дает три дифференциальных уравнения, которые могут быть решены

численно при установленных (для каждого конкретного течения) начальных условиях $\mu(0)$ и $b(0)$ и $\gamma(0) = 0$. Отметим, что условие $\gamma(0) = 0$ вытекает из (6), поскольку по определению $\delta(0) = 0$. Задав в (7) $x = 0$, с учетом $\gamma(0) = 0$, приходим к системе уравнений

$$2\mu(0) = \delta_1(0)\gamma'(0), \quad 4\delta_k^1(0) = \delta_2(0)\gamma'(0), \quad 12\delta_k^2(0) = \gamma'(0)\delta_3(0).$$

Исключив в них $\gamma'(0)$, получаем систему уравнений

$$\mu(0)\delta_2(0) = 2\delta_1(0)\delta_k^1(0), \quad \delta_k^1(0)\delta_3(0) = 3\delta_2(0)\delta_k^2(0), \quad (11)$$

которая позволяет найти $\mu(0)$ и $b(0)$.

Течение Ховарта. Имея три определяющих соотношения (7), введем в рассмотрение такое же число ограничений для внешней стороны ПС:

$$\frac{\partial \tilde{u}(1, x)}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 \tilde{u}(1, x)}{\partial \zeta^2} = \frac{\partial^3 \tilde{u}(1, x)}{\partial \zeta^3} = 0. \quad (12)$$

Отсюда мы приходим к степени $p = 4$, что дает полином

$$\tilde{u} = 1 - (1 + (4 - \mu)\zeta + b\zeta^2)(1 - \zeta)^4. \quad (13)$$

Подстановка (13) в (5) дает параметры, входящие в соотношения (7):

$$\delta^* = \frac{1}{3} + \frac{b}{105} - \frac{\mu}{30}, \quad (14.1)$$

$$\delta_1 = \frac{1}{90090} [13b(10 + 7\mu) - 14b^2 + 91(100 + 5\mu - 2\mu^2)], \quad (14.2)$$

$$\delta_2 = \frac{1}{77597520} \left[\begin{aligned} &220b^3 - 38b^2(534 + 55\mu) + 38b(3780 + 2921\mu + 198\mu^2) + \\ &+ 323(37\,600 + 1880\mu - 532\mu^2 - 33\mu^3) \end{aligned} \right], \quad (14.3)$$

$$\delta_3 = \frac{1}{6692786100} \left[\begin{aligned} &50b^3(842 + 91\mu) - 364b^4 - 30b^2(74902 + 11815\mu + 780\mu^2) + \\ &+ 230b(56990 + 48093\mu + 4734\mu^2 + 260\mu^3) + \\ &+ 115(11258600 + 562930\mu - 129252\mu^2 - 10813\mu^3 - 572\mu^4) \end{aligned} \right], \quad (14.4)$$

$$\delta_1^k = \frac{1}{693} [2b^2 - 11b(2 + \mu) + 11(100 - 5\mu + 4\mu^2)], \quad (14.5)$$

$$\delta_2^k = \frac{1}{1531530} \left[\begin{aligned} &68b^2(35 + 6\mu) - 48b^3 - 170b(82 + 53\mu + 9\mu^2) + \\ &+ 1105(1000 - 50\mu + 10\mu^2 + 3\mu^3) \end{aligned} \right]. \quad (14.6)$$

Тогда из (7) и (14.1)–(14.6) приходим к системе из трех обыкновенных дифференциальных уравнений относительно $\mu(x)$, $\gamma(x)$ и $b(x)$:

$$\begin{aligned} 90090\mu &= \gamma(130 - 28b + 91\mu)b' + \left(4550 + b(65 - 7b) + \frac{91}{2}(5 + b)\mu - 91\mu^2 \right) \gamma' + \\ &+ \frac{\gamma}{(1-x)} \left[21b^2 - \frac{39}{2}b(54 + 7\mu) - 273(160 - \mu(17/2 + \mu)) + 91(1-x)(5 + b - 4\mu)\mu' \right], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{335920}{3}(1-x) &[8b^2 - 44b(2 + \mu) + 44(100 - \mu(5 - 4\mu))] = [220b^3 + 607240(20 + \mu) - \\ &- 323\mu^2(532 + 33\mu) - 38b^2(534 + 55\mu) + 38b(3780 + \mu(2921 + 198\mu))]((1-x)\gamma' - 5\gamma) + \\ &+ 2\gamma(1-x) [2(330b^2 - 38b(534 + 55\mu) + 19(3780 + \mu(2921 + 198\mu)))b' - \\ &- 19(110b^2 - 2b(2921 + 396\mu) + 17(-1880 + \mu(1064 + 99\mu)))\mu'], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{17\gamma}{1-x} \left[(4550 + b(65 - 7b)) + \frac{91}{2}(5 + b)\mu - 91\mu^2 \right] - 48b^3 - 68b^2(35 + 6\mu) + \\
& + 170b(82 + \mu(53 + 9\mu)) + 1105[1000 + \mu(-50 + \mu(10 + 3\mu))] = \\
& = \frac{1}{52\,440} \left[364b^4 - 64736950(20 + \mu) - 50b^3(842 + 91\mu) + 115\mu^2(129252 + 11\mu(983 + 52\mu)) + \right. \\
& + 30b^2(74902 + 5\mu(2363 + 156\mu)) - 230b(56990 + \mu(48093 + 4734\mu + 260\mu^2)) \left. \right] \left(\gamma' - 7\frac{\gamma}{1-x} \right) + \quad (17) \\
& + \frac{2\gamma}{26\,220} \left\{ 728b^3 - 75b^2(842 + 91\mu) + 30b(74902 + 5\mu(2363 + 156\mu)) - \right. \\
& - 115(56990 + \mu(48093 + 4734\mu + 260\mu^2))b' - 5\mu'[(5 + b)(1294739 + 5b(91b - 7544)) + \\
& \left. + 12(247733 + 3b(-6049 + 130b))\mu + \frac{69}{2}((520b - 10813)\mu^2 - 26312\mu^3) \right\}.
\end{aligned}$$

Из (13) и (14.1)–(14.6) находим

$$\gamma(0) = 0, \quad \mu(0) = 2,0382, \quad b(0) = 1,5028.$$

Далее посредством численного решения системы уравнений (15)–(17) (вычисления производим в среде Mathematica) определяем искомые параметры $\mu(x)$, $\gamma(x)$ и переменный коэффициент $b(x)$. Как показывают расчеты, решение данной задачи прерывается в точке $x = 0,11976204$, которая отвечает точке сингулярности уравнений (15)–(17), т. е. x_s . Полученное значение $x_s \approx 0,120$ полностью совпадает с известным точным значением $x_s \approx 0,120$ в течении Ховарта [2; 4]. График изменения параметра $\mu(x)$ представлен на рис. 2, а.

Из (13) находим профиль скорости в ПС непосредственно в точке отрыва

$$\tilde{u} = 1 - (1 + 3,9990\zeta + 7,0626\zeta^2)(1 - \zeta)^4. \quad (18)$$

Если ввести переменную Ховарта $\eta = \frac{1}{2}y\sqrt{\frac{U_0}{\nu x}}$, то профиль скорости (18) примет вид

$$\tilde{u} = 1 - (1 + 2,19\eta + 2,1182\eta^2)(1 - 0,54765\eta)^4.$$

Координате x_s соответствует нулевой градиент скорости потока в ПС, и это наглядно отражают построенные на основе (13) профили скорости (рис. 2, б).

Мы можем сделать следующий промежуточный вывод: для описания профиля скорости в ПС для течения Ховарта в области $x = [0, 0,120]$ с точным определением точки отрыва вполне достаточно располагать тремя определяющими соотношениями (7) с заданием трех дополнительных ограничений для внешней стороны ПС вида (12).

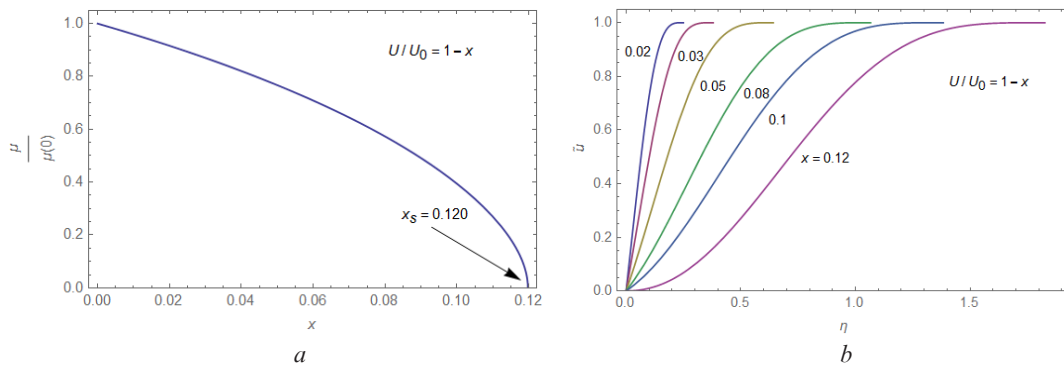


Рис. 2. График изменения параметра $\mu(x)$ (а) и профили относительной скорости $\tilde{u}(\eta)$ в пограничном слое течения Ховарта, а также в точке отрыва (б)

Fig. 2. Graph of change in the parameter $\mu(x)$ (a) and profiles of the relative velocity $\tilde{u}(\eta)$ of the Howard flow in the boundary layer and at the separation point (b)

4. Течение Тани. Как было установлено [13], для полиномиального описания ПС в течениях степенного вида $U/U_0 = x^m$ достаточно задать линейную связь между степенями m и p полинома вида (8). Если обратиться к течениям $U/U_0 = 1 - x^n$ и $U/U_0 = x^m$, то можно обнаружить в них определенную аналогию, которая заключается в наличии степенной функции. Сделаем предположение, что (как в случае $U/U_0 = x^m$) между коэффициентом k и степенью p имеется линейная зависимость, которую можно представить как

$$p \approx 4 + \alpha k, \tag{19}$$

где α – коэффициент пропорциональности, который подлежит определению. Тогда вместо (8) получаем полиномиальный профиль скорости

$$\tilde{u} = 1 - (1 + (4 + \alpha k - \mu)\zeta + b\zeta^2)(1 - \zeta)^{4 + \alpha k}. \tag{20}$$

Вначале обратимся к рассмотрению течения

$$U/U_0 = 1 - x^2 \quad (n = 2, k = 1).$$

Точное значение точки отрыва для него известно: $x_s^* = 0,271$ [2]. Зададим для начала $\alpha = 1$, что дает $p = 5$. В этом случае на искомое решение автоматически накладывается новое ограничение $\partial^4 \tilde{u}(1, x) / \partial \zeta^4 = 0$. Расчеты, проведенные аналогично вышерассмотренным (течение Ховарта), дают $x_s = 0,2731$ с относительной ошибкой 0,76 %.

Снизив приращение степени p на 1/4, т. е. положив $\alpha = 3/4$, из (20) имеем $p = 19/4$. Такой степени соответствует профиль скорости

$$\tilde{u} = 1 - \left[1 + \left(\frac{19}{4} - \mu \right) \zeta + b\zeta^2 \right] (1 - \zeta)^{\frac{19}{4}}. \tag{21}$$

Определим из (5), (11) и (21) начальные условия

$$\mu(0) = 2,18534, \quad b(0) = 3,173712.$$

Решив систему дифференциальных уравнений (7) для профиля (21), находим параметры $\mu(x)$, $\gamma(x)$ и коэффициент $b(x)$. Численное решение данной системы прерывается при значении координаты $x = 0,2709052$. Ей соответствует точка отрыва $x_s \approx 0,271$, которая совпадает с точным значением $x_s^* = 0,271$. График изменения параметра $\mu(x)$ представлен на рис. 3, а. Из (21) для $x = x_s$ находим

$$\tilde{u} = 1 - (1 + 4,75\zeta + 12,2617\zeta^2)(1 - \zeta)^{\frac{19}{4}}. \tag{22}$$

Для независимой переменной η решение (22) принимает вид

$$\tilde{u} = 1 - (1 + 1,09212\eta + 0,64819\eta^2)(1 - 0,22992\eta)^{\frac{19}{4}}.$$

Графики профилей скорости в ПС для рассматриваемого течения приведены на рис. 3, б.

Если исходить из предположения существования условно линейной связи между k и p , выраженной соотношением (19), то мы приходим к значению $\alpha = 3/4$, что дает

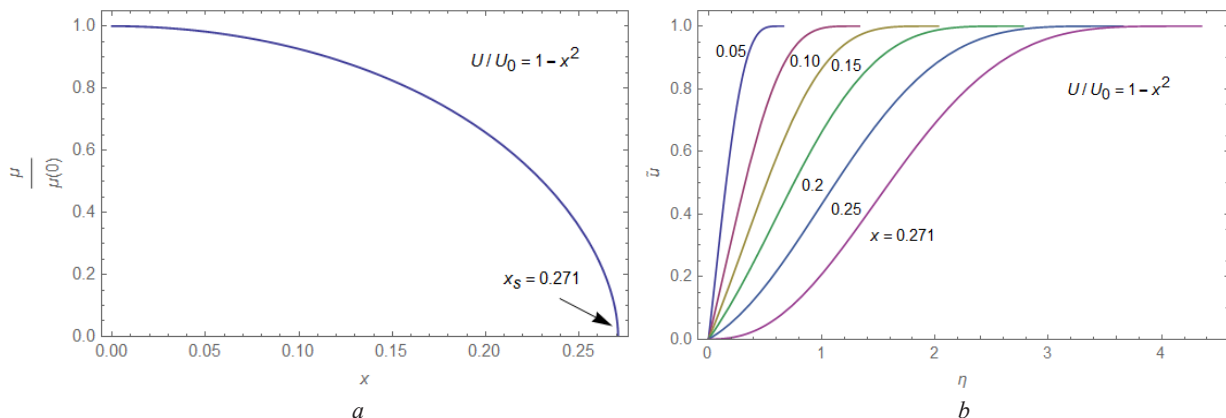


Рис. 3. График изменения параметра $\mu(x)$ (а) и профили относительной скорости $\tilde{u}(\eta)$ в пограничном слое и в точке отрыва (б): течение Тани

Fig. 3. Graph of change in the parameter $\mu(x)$ (a) and profiles of the relative velocity $\tilde{u}(\eta)$ of the Tani flow in the boundary layer and at the separation point (b)

$$\tilde{u} = 1 - \left[1 + \left(\frac{16 + 3k}{4} - \mu \right) \zeta + b \zeta^2 \right] (1 - \zeta)^{4 + \frac{3}{4}k}, \quad k = 0, 1, 2, 3. \quad (23)$$

Проверим, насколько подходит профиль (23) для оставшихся двух течений Тани:

$$U/U_0 = 1 - x^4 \leftrightarrow \{n = 4, k = 2\}: \tilde{u} = 1 - \left[1 + \left(\frac{11}{2} - \mu \right) \zeta + b \zeta^2 \right] (1 - \zeta)^{\frac{11}{2}}, \quad (24)$$

$$U/U_0 = 1 - x^8 \leftrightarrow \{n = 8, k = 3\}: \tilde{u} = 1 - \left[1 + \left(\frac{25}{4} - \mu \right) \zeta + b \zeta^2 \right] (1 - \zeta)^{\frac{25}{4}}. \quad (25)$$

Запишем найденные из (11) начальные условия:

$$U/U_0 = 1 - x^4: \{ \mu(0) = 2,3382, \quad b(0) = 5,2745, \quad \gamma(0) = 0 \},$$

$$U/U_0 = 1 - x^8: \{ \mu(0) = 2,4951, \quad b(0) = 7,8091, \quad \gamma(0) = 0 \}.$$

Решение уравнений (7) для профилей (24) и (25) дает точки отрыва

$$U/U_0 = 1 - x^4 \rightarrow x_s = 0,462, \quad (26)$$

$$U/U_0 = 1 - x^8 \rightarrow x_s = 0,6407.$$

Для течения $\tilde{u} = 1 - x^4$ найденная точка отрыва $x_s = 0,462$ полностью совпадает с точным значением $x_s^* = 0,462$ [2]. Для течения $\tilde{u} = 1 - x^8$ точка отрыва определена с очень высокой точностью при ошибке 0,11 %. Графики изменения параметра $\mu(x)$ представлены на рис. 4, а. Для точек $x_s = 0,462$ и $x_s = 0,6407$ имеем, согласно (24) и (25), профили

$$U/U_0 = 1 - x^4 \rightarrow \tilde{u} = 1 - (1 + 0,71714\eta + 0,27123\eta^2)(1 - 0,1312\eta)^{\frac{11}{2}},$$

$$U/U_0 = 1 - x^8 \rightarrow \tilde{u} = 1 - (1 + 0,5723\eta + 0,1508\eta^2)(1 - 0,091855\eta)^{\frac{25}{4}}.$$

Графики данных профилей приведены на рис. 4, б.

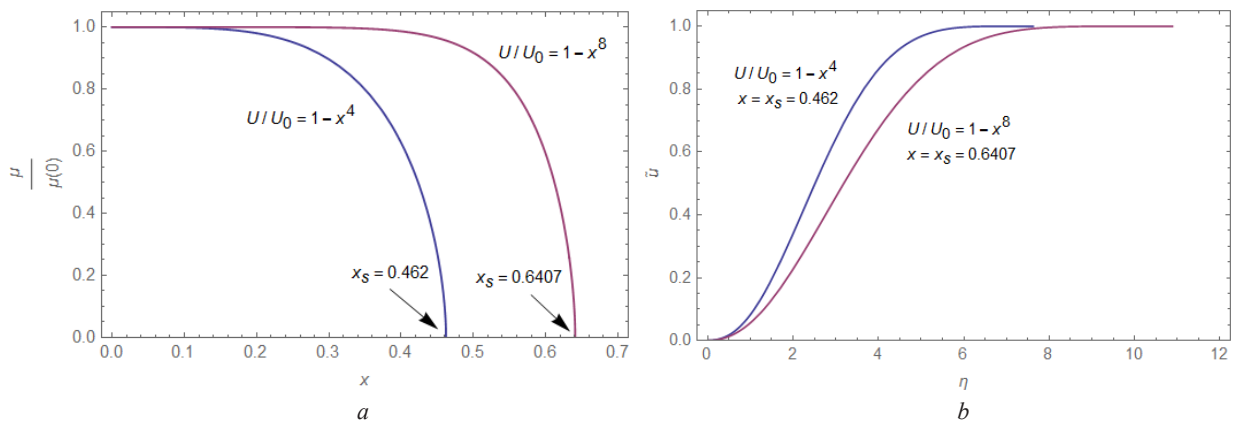


Рис. 4. Графики изменения параметра $\mu(x)$ (а) и профили относительной скорости $\tilde{u}(\eta)$ в пограничном слое в точках отрыва: течение Тани $\tilde{u} = 1 - x^4$ (а) и $\tilde{u} = 1 - x^8$ (б)

Fig. 4. Graph of change in the parameter $\mu(x)$ (a) and profiles of the relative velocity $\tilde{u}(\eta)$ of the Tani flow at the separation points $\tilde{u} = 1 - x^4$ (a) and $\tilde{u} = 1 - x^8$ (b)

5. Обобщение полученных результатов. Основываясь на результатах представленных выше данных для ПС в течениях Ховарта–Тани с их описанием в виде полинома (8), построим интерполяционную зависимость $x_s = f(n)$ (рис. 5, а). Данная кривая полностью сливается с аналогичной кривой, которая может быть построена исходя из известных точных значений x_s^* . Можно констатировать успешность нашего предположения (гипотезы), выраженного формулой (19) и отражающего приближенно линейную связь между степенью k , задающей течение типа Ховарта–Тани, посредством соотношения (2), и степенью p , входящей в полиномиальное описание

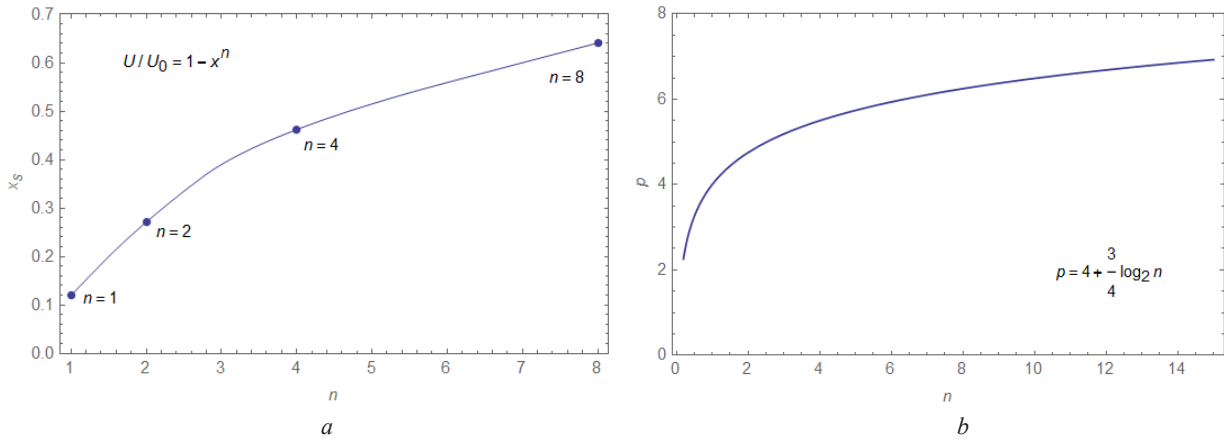


Рис. 5. Интерполяционная зависимость $x_s = f(n)$ (a) и график функции $p(n)$, описываемый формулой (26) (b)

Fig. 5. Interpolation dependence $x_s = f(n)$ (a) and graph of the function $p(n)$ defined by formula (26) (b)

ПС в виде полинома (8). Если обратиться к исходной форме представления внешнего потока (1), то тогда приходим к формуле

$$p = 4 + \frac{3}{4} \log_2 n. \tag{27}$$

Графическая зависимость функции (27) представлена на рис. 5, b.

В итоге мы приходим к следующей записи профиля скорости в ПС в замедленных течениях типа Ховарта–Тани:

$$\tilde{u} = 1 - \left[1 + \left(4 - \mu(x) + \frac{3}{4} \log_2 n \right) \zeta + b(x) \zeta^2 \right] (1 - \zeta)^{4 + \frac{3}{4} \log_2 n} \quad (n > 0). \tag{28}$$

Сравнительные данные для точки отрыва x_s представлены в таблице. Расчет на основе предложенного метода, основанного на описании профиля скорости полиномом (28) с применением трех определяющих соотношений (7), дает несравнимо более точные результаты по сравнению с известными решениями.

Точка отрыва ламинарного пограничного слоя в течениях Ховарта–Тани

Separation point of the laminar boundary layer in the Howard–Tani flows

Течение Ховарта и Тани Howard and Tani flows	Точное значение точки отрыва Exact break point value	Известные решения Known solutions				Настоящая работа
		Байё [9]	Дрела [14]	Твайтс [2]	Верле [7]	
$1 - x$	0,120	0,133	0,123	0,123	0,124	0,120
$1 - x^2$	0,271	0,285	0,257	0,268	0,275	0,271
$1 - x^4$	0,462	0,468	0,442	0,449	0,464	0,462
$1 - x^8$	0,640	0,638	0,618	0,621	0,642	0,6407
Средняя ошибка		6,85 %	2,69 %	2,37 %	1,38 %	0,027 %

Заключение. Предложен новый подход в расчете ламинарного ПС в замедленных течениях, основанный на описании профиля скорости полиномом

$$\tilde{u} = 1 - (1 + (p - \mu) \zeta + b \zeta^2) (1 - \zeta)^{p(n)}$$

при параметре $\mu(x) = \frac{U_0}{U} \delta \left. \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} \right|_{y=0}$, определяющем точку отрыва ПС x_s , для которой $\mu(x_s) = 0$.

Установлено, что применение трех специальных интегральных соотношений с введением параметра $\gamma(x) = \frac{\delta^2}{v} U$ с дополнительным коэффициентом $b(x)$ дает три обыкновенные дифференциальные уравнения. Их решение с заданием определенных ограничений для внешней стороны ПС, определяемых степенью $p(n)$, дает решения, адекватно и достаточно точно описывающие потенциальные течения с определением профиля скорости для каждой точки течения вплоть до места отрыва и положения самой этой точки. Показано, что в течениях типа Ховарта–Тани

$U / U_0 = 1 - x^n$ ($n > 0$) установленная функциональная связь вида $p = 4 + \frac{3}{4} \log_2 n$ обеспечивает условно точный расчет точки отрыва. Рассмотренный в работе метод расчета, основанный на трех интегральных соотношениях (7), параметрах $\mu(x)$ и $\gamma(x)$, с описанием профиля скорости полиномом (10), по всей видимости, может быть распространен также и на другие замедленные течения, обтекающие гладкие двумерные поверхности.

Список использованных источников

1. Wendt, J. F. *Computational Fluid Dynamics. An Introduction* / J. F. Wendt. – Berlin, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85056-4>
2. Schlichting, H. *Boundary layer theory* / H. Schlichting, K. Gersten. – Berlin, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-85829-1>
3. Hartree, D. R. *A Solution of the Laminar Boundary-Layer Equation for Retarded Flow* / D. R. Hartree. – British Aeronautical Research Council, 1939.
4. Howart, L. On the solution of the laminar boundary layer equations / L. Howart // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1938. – Vol. 164, N 919. – P. 547–579. <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0037>
5. Goldstein, S. On laminar boundary-layer flow near a position of separation / S. Goldstein // *J. Mech. and Appl. Math.* – 1948. – Vol. 1, N 1. – P. 43–69. <https://doi.org/10.1093/qjmam/1.1.43>
6. Stewartson, K. Is the Singularity at Separation Removable? / K. Stewartson // *J. Fluid Mech.* – 1970. – Vol. 44, N 2. – P. 347. <https://doi.org/10.1017/s0022112070001866>
7. Wehrle, V. A. Determination of the Separation Point in Laminar Boundary-Layer Flows / V. A. Wehrle // *AIAA Journal*. – 1986. – Vol. 24, N 10. – P. 1636–1641. <https://doi.org/10.2514/3.9494>
8. Dumitrescu, H. Computation of Separating Laminar Boundary-layer Flows / H. Dumitrescu, V. Cardo, N. Alexandrescu // *Proceedings of the Romanian Academy*. – 2003. Ser. A. – Vol. 3, N 3. – P. 151–156.
9. Bayeux, C. Theory and Validation of a 2D Finite-Volume Integral Boundary Layer Method for Icing Applications / C. Bayeux, E. Radenac, P. Villedieu // *AIAA Journal*. – 2019. – Vol. 57, N 10. <https://doi.org/10.2514/1.j057461>
10. Sunmonu, A. Development and Separation of Forced Convective Flow / A. Sunmonu // *Nonlinear Analysis and Differential Equations*. – 2016. – Vol. 4, N 16. – P. 751–778. <https://doi.org/10.12988/nade.2016.6869>
11. Akinrelere, E. A. Forced convection near Laminar Separation / E. A. Akinrelere // *Aeronautical Quarterly*. – 1981. – Vol. 32, N 3. – P. 212–227. <https://doi.org/10.1017/s000192590000915x>
12. Tani, I. On the solution of the laminar boundary layer equations / I. Tani // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1949. – Vol. 4, N 3. – P. 149–154. <https://doi.org/10.1143/jpsj.4.149>
13. Кот, В. А. Новые аспекты в теории ламинарного пограничного слоя / В. А. Кот // *Материалы XVI Минского междунар. форума по теплообмену*. – Минск, 2022. – С. 140–145.
14. Giles, M. B. Two-dimensional transonic aerodynamics design method / M. B. Giles, M. Drela // *American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal*. – 1987. – Vol. 25, N 9. – P. 1199–1206. <https://doi.org/10.2514/3.9768>

References

1. Wendt J. F. *Computational Fluid Dynamics. An Introduction*. Berlin, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85056-4>
2. Schlichting H., Gersten K. *Boundary layer theory*. Berlin, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-85829-1>
3. Hartree D. R. *A Solution of the Laminar Boundary-Layer Equation for Retarded Flow*. British Aeronautical Research Council, 1939.
4. Howart L. On the solution of the laminar boundary layer equations. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1938, vol. 164, no. 919, pp. 547–579. <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0037>
5. Goldstein S. On laminar boundary-layer flow near a position of separation. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 1948, vol. 1, no. 1, pp. 43–69. <https://doi.org/10.1093/qjmam/1.1.43>
6. Stewartson K. Is the Singularity at Separation Removable? *Journal of Fluid Mechanics*, 1970, vol. 44, no. 2, pp. 347. <https://doi.org/10.1017/s0022112070001866>
7. Wehrle V. A. Determination of the Separation Point in Laminar Boundary-Layer Flows. *AIAA Journal*, 1986, vol. 24, no. 10, pp. 1636–1641. <https://doi.org/10.2514/3.9494>
8. Dumitrescu H., Cardo V., Alexandrescu N. Computation of Separating Laminar Boundary-layer Flows. *Proceedings of the Romanian Academy, Seria A.*, 2003, vol. 3, no. 3, pp. 151–156.
9. Bayeux C., Radenac E., Villedieu P. Theory and Validation of a 2D Finite-Volume Integral Boundary Layer Method for Icing Applications. *AIAA Journal*, 2019, vol. 57, no. 10. <https://doi.org/10.2514/1.j057461>
10. Sunmonu A. Development and Separation of Forced Convective Flow. *Nonlinear Analysis and Differential Equations*, 2016, vol. 4, no. 16, pp. 751–778. <https://doi.org/10.12988/nade.2016.6869>
11. Akinrelere E. A. Forced convection near Laminar Separation. *Aeronautical Quarterly*, 1981, vol. 32, no. 3, pp. 212–227. <https://doi.org/10.1017/s000192590000915x>
12. Tani I. On the solution of the laminar boundary layer equations. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1949, vol. 4, no. 3, pp. 149–154. <https://doi.org/10.1143/jpsj.4.149>
13. Kot V. A. New aspects in the theory of laminar boundary layer. *Materialy XVI Minskogo mezhdunarodnogo foruma po teplomasoobmenu* [Materials of the XVI Minsk International Forum on Heat and Mass Transfer]. Minsk, 2022, pp. 140–145 (in Russian).
14. Giles M. B., Drela M. Two-dimensional transonic aerodynamics design method. *American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal*, 1987, vol. 25, no. 9, pp. 1199–1206. <https://doi.org/10.2514/3.9768>

Информация об авторе

Кот Валерий Андреевич – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: valery.kot@hmti.ac.by.

Information about the author

Kot Valery A. – Ph. D. (Engineering), 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: valery.kot@hmti.ac.by.