

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Учредитель

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М. Бербекова»
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173*

Журнал зарегистрирован

*в Министерстве РФ по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций в 2003 г.
(свидетельство ПИ № 77-16938 от 28 ноября 2003 г.)*

Адрес редакции: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: +7(905) 435-23-06

Факс: (095)-9563504

E-mail: avse@kbsu.ru

Редакционная коллегия:

Главный редактор: Хапачев Ю.П. – доктор физ.-мат. наук, профессор, КБГУ, г. Нальчик
Зам. главного редактора: Дышеков А.А. – доктор физ.-мат. наук, профессор, КБГУ, г. Нальчик

- Бахмин В.И. – председатель правления компании
АНО «Центр инновационных общественных инициатив», г. Москва
- Григорьев М.С. – доктор химических наук, Институт физической химии РАН,
г. Москва
- Ивахненко Е.Н. – доктор философских наук, профессор, ректор РГГУ, г. Москва
- Ильяшенко Ю.С. – доктор физ.-мат. наук, профессор, МИРАН, г. Москва,
ректор Независимого московского университета
- Карамурзов Б.С. – доктор технических наук, профессор, президент КБГУ, г. Нальчик
- Кетенчиев Х.А. – доктор биологических наук, профессор, КБГУ, г. Нальчик
- Кочесоков Р.Х. – доктор философских наук, профессор, КБГУ, г. Нальчик
- Крайzman В.Л. – доктор физ.-мат. наук, профессор, Мэрилендский университет,
Национальный институт стандартов и технологий. США
- Лисичкин Г.В. – доктор химических наук, профессор, МГУ, г. Москва
- Лю Цзо И – доктор технических наук, профессор, Технологический университет,
г. Гуанджоу, Китай
- Молодкин В.Б. – чл.-корр. НАН Украины, профессор, Институт металлофизики НАН
Украины, г. Киев
- Оранова Т.И. – доктор химических наук, профессор, КБГУ, г. Нальчик
- Ошхунов М.М. – доктор технических наук, профессор, КБГУ, г. Нальчик
- Савин Г.И. – академик РАН, профессор, Отдел информатики и вычислительной
техники РАН, г. Москва
- Скворцов Н.Г. – доктор социологических наук, профессор, С.-Пб. госуниверситет,
г. Санкт-Петербург
- Ткачук В.А. – академик РАН, академик АМН, профессор, МГУ, г. Москва
- Тлибеков А.Х. – доктор технических наук, профессор, КБГУ, г. Нальчик
- Филатов В.П. – доктор философских наук, профессор, Российский государственный
гуманитарный университет, г. Москва
- Шустова Т.И. – доктор биологических наук, профессор, С.-Пб. НИИ уха, горла,
носа и речи, г. Санкт-Петербург
- Шхануков М.Х. – доктор физ.-мат. наук, профессор, КБГУ, г. Нальчик

© Авторы, 2020

© Дышеков А.А., 2020

© Малкандуев Ю.А., 2020

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2020

Дорогие читатели журнала!

Наш журнал был задуман мною как научно-просветительское издание, адресованное научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам. Журнал выходил регулярно один раз в год, начиная с 2003 г. При выборе состава редакционной коллегии я исходил из принципа возможно большего охвата фундаментальных естественно-научных дисциплин, представленных крупными специалистами, реально работающими в своих областях науки.

Главной задачей журнала на всем протяжении его истории было знакомство достаточно подготовленных читателей с важнейшими достижениями естественных наук, и в первую очередь на фундаментальном уровне, выходящем за рамки одной науки и создающим концептуальные основы современного научного знания.

Я горжусь, тем, что на страницах нашего журнала публиковались работы выдающихся ученых, таких как В.И. Арнольд, Д.С. Чернавский, Б.М. Медников, В.Б. Молодкин, В.А. Бушуев, Т.И. Шустова, В.А. Елюхин и др.

Издательская деятельность в рамках нашего журнала имела непосредственное отношение к учебному процессу, поскольку существовавший в Кабардино-Балкарском государственном университете курс «Концепции современного естествознания» одной из основных задач ставил ознакомление студентов с современной наукой на уровне базовых принципов.

Однако, последующие реформации учебного процесса, привели к смене приоритетов и такой курс, к огромному сожалению, оказался не востребованным.

Развитие интернета привело к тому, что основными становятся электронные источники информации, и печатная продукция вытесняется.

Таким образом, дальнейшее существование журнала, во всяком случае, в том виде, которым он задумывался изначально, теряет свой смысл.

Я надеюсь, что ознакомление читателей с нашим журналом было для них не бесполезным. Приношу свою глубокую благодарность авторам, редакционной коллегии, всем техническим сотрудникам, участвовавшим в выпуске журнала, а также заинтересованным читателям за сотрудничество.

Главный редактор журнала АВСЕ

Ю.П. Хапачев

НАРУШЕНИЯ НАУЧНОЙ МОРАЛИ И ПРОЦВЕТАНИЕ ШАРЛАТАНОВ В НАУКЕ

Статья (с купюрами!) Валерия Сойфера из газеты Троицкий вариант

Валерий Сойфер // Страницы истории. – 2019. – № 287 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://trv-science.ru/2019/09/10/narusheniya-nauchnoj-morali-i-procvetanie-sharlatanov-v-nauke/?fbclid=IwAR13n13wNnqxinEVO4IYn-OwfxOuGH3Mv0A_cD0yxsNye5.

«Я авторитетно заявляю, что не было ни одного образованного биолога в тридцатые и сороковые годы, кто мог бы вполне серьезно воспринимать лысенковское «учение». Если грамотный биолог стоял на позиции Лысенко – он врал, выслуживался, он делал карьеру, он имел при этом какие угодно цели, но он не мог не понимать, что лысенковщина – это бред!»

В.П. Эфроимсон

Валерий Сойфер, советский и американский биофизик, молекулярный генетик и историк науки, докт. физ.-мат. наук, профессор, Университет Джорджа Мейсона (США)

Как младший агроном превратился в большого ученого?

Сегодня Трофима Денисовича Лысенко нередко представляют выдвинутым Партии коммунистов и проводником чисто большевистских установок в науке. Также часто говорят о трагической роли, которую Лысенко сыграл в судьбе другого выходца из крестьянских кругов – академика Николая Ивановича Вавилова, тоже агронома по образованию, не защищавшего ни кандидатской, ни докторской диссертаций, но, в отличие от Лысенко, славившегося своей образованностью, плодотворно трудившегося в науке, а не около нее.

Остается непонятным, как же Лысенко без серьезных научных работ превратился в академика трех академий. В две академии его выбрали (причем голосование было тайным). Значит, кто-то оценивал его вклад в науку, агитировал за него, публично и громко называл выдающимся ученым. Из ниоткуда, как черт из табакерки, он выскочить не мог, а следовательно, нужно понять, каким был генезис его внедрения в науку. Ведь при выдвижении малообразованного человека, ничем науку не обогатившего, а лишь занимавшегося обманом и саморекламой, рекомендатели нарушали правила научной этики, отвергали моральные запреты и сами способствовали взлету шарлатана, каковым Лысенко, несомненно, и был. Печально, что таких, как Лысенко, в советской науке развелось немало, но другие «лысенки» не «засветились» так ярко, поскольку умело прятались за спины талантливых сослуживцев, приписывались к ценным работам, часто отодвигая на задний план истинных авторов открытий. Если присмотреться более пристально, то можно заметить, что и сегодня в российской действительности находятся случаи, когда академики протаскивают в члены своего престижного клуба деток и родственников или же угодных им прилипал и подхалимов, оттирая от академической кассы по-настоящему успешных в науке, а не в карьере людей. Таким образом, изучение данной темы – далеко не праздное занятие и вовсе не простая дань прошлому.

Решающая роль Вавилова в выдвижении Лысенко

Насколько я знаю, первым, кто заявил печатно, что главную роль в выдвижении Лысенко в верхние эшелоны научного истеблишмента сыграл не кто иной, как Н.И. Вавилов, был американский историк Д. Жоравский; тот же тезис позже развивал писатель М.А. Поповский в книге «1000 дней академика Вавилова». О роли Вавилова в продвижении Лысенко в ученые писали и люди, хорошо знавшие Николая Ивановича (Е.С. Якушевский и Н.П. Дубинин), лично наблюдавшие развитие взаимоотношений Вавилова и Лысенко.

С учетом сказанного правомерно попытаться в краткой форме изложить как историю поддержки Лысенко учеными, так и понять, чем руководствовались те, кто воспринял как последнее слово науки предложения Лысенко. Герой нашей статьи поступил в 1922 году на заочное отделение Киевского сельхозинститута. Окончил он его в 1925 году и в том же году переехал на работу в Азербайджан, в город Ганджу (Кировобад в советское время), на экспериментальную станцию. За работой станции следил Н.И. Вавилов, он и узнал о младшем агрономе Лысенко, который вместе с Д.А. Долгушиным проводил два года опыты по выращиванию озимой пшеницы одновременно с яровой. Они сбрызгивали семена озимой пшеницы водой и, когда появлялись проростки, держали их некоторое время на холоде, а потом высевали весной (а не осенью) одновременно с яровой пшеницей. В течение двух летних сезонов им удалось добиться формирования колосьев одновременно с яровой. Они объявили о превращении озимых пшениц в яровые, вывод привлек внимание Вавилова, и он пригласил авторов представить доклад на I Всесоюзном съезде по генетике, селекции, семеноводству и племенному животноводству в Ленинграде в январе 1929 года. Результаты двухлетних экспериментов (без необходимых контролей и статистического анализа) не давали права докладчикам делать широкомасштабные выводы, но тем не менее они решительно объявили о доказанности перехода озимой пшеницы в яровую. Летом того же 1929 года в газете «Правда» появилась восторженная статья об открытии агронома Лысенко, а затем нарком земледелия Украины А.Г. Шлихтер опубликовал (также в «Правде») статью, в которой на всю страну заявил, что благодаря «методу агронома Лысенко» его отец – малограмотный крестьянин с Полтавщины – сумел увеличить урожайность пшеницы на треть. С этого началась газетная шумиха о решении главной проблемы страны – снабжении хлебом. Напомним, что 1929 год был годом тотальной коллективизации сельских хозяйств в СССР, приведшей к колоссальным несчастьям страны – развалу сельского хозяйства, смерти около 10 млн лучших крестьян, жуткому голоду, гибели скота, утрате стародавних российских сортов и т.п. Никаких дополнительных экспериментов с января по июль 1929 года Лысенко не провел, все его обещания были бездоказательными.

Сотрудники Вавилова во Всесоюзном институте прикладной ботаники и новых культур (ВИПБиНК, позже переименован во Всесоюзный институт растениеводства) пригласили Лысенко выступить на заседании ученого совета института. Случай представился осенью, когда в Ленинграде было созвано совещание, на котором Лысенко числился одним из главных докладчиков. В тот приезд, 1 сентября 1929 года, Лысенко и выступил в ВИПБиНК. Вавилов в это время был в зарубежной поездке. Лысенко назвал свой доклад «Вопрос об озимости» (термин «яровизация» озимых пшениц появится у него чуть позже) и начал с категоричного утверждения, что «принципиального различия между озимыми и яровыми формами злаков не существует. Все злаки – озимые, но только с различной степенью озимости. Яровых злаков нет».

Различия между озимыми и яровыми пшеницей, рожью и другими злаковыми растениями многообразны. Их изучало много поколений ученых, тысячелетняя мировая практика земледельцев накопила массу приемов культивирования озимых и яровых. В одних климатических зонах

более удачными оказывались посевы озимых, в других – яровых культур. Теперь же Лысенко разом перечеркивал и мировой земледельческий опыт, и вековые наблюдения ученых. Но время было лихое, революционное, в стране ломали привычные «нормы, установки, которые стали тормозом на продвижении вперед», как утверждал Сталин; осторожность старорежимных «спецов» просто раздражала многих из «рвущихся вперед», и в этой атмосфере эйфории, умело культивировавшейся большевистской пропагандой, было даже престижно объявить о «крушении догм» в самых разных областях. В этом отношении Лысенко шел в ногу со временем.

Уже на этом этапе ученые могли (и по сути дела должны были!) отметить ненаучность главного утверждения Лысенко, что у яровой и озимой пшениц отсутствуют различия в генетической структуре. На явный нонсенс такого заявления никто докладчику не указал (сегодня определены и охарактеризованы гены, детерминирующие эти различия). Члены совета высоко оценили работу Лысенко и вполне уважительно, даже восторженно охарактеризовали докладчика. В том же 1929 году Наркомат земледелия СССР высоко оценил вклад Лысенко в решение продовольственной проблемы и одобрил яровизацию.

С 1930 года начинает хвалить Лысенко и лично Вавилов. Он поддержал идею яровизации как новаторскую. Остается только удивляться тому, какую несуществующую связь между биологией колеоптиле и холодным проращиванием мог усмотреть академик Вавилов.

20 февраля 1931 года Лысенко был приглашен выступить с докладом на Президиуме ВАСХНИЛ, и руководители академии и прежде всего ее президент Вавилов причислили Лысенко к рангу выдающихся исследователей и объявили, что яровизация уже «себя оправдала». В решении, подписанном президентом ВАСХНИЛ Вавиловым, говорилось, что ряду институтов предписано помогать работе Лысенко и что «автору метода... выдано материальное вознаграждение».

Вавилову не стоило труда (вернее говоря, это была его прямая обязанность) разобраться в том, что за опыты осуществил Лысенко (как было ясно и тогда, их просто не существовало!). Подобный перекосяк в оценках не был бы столь пагубным, если бы восторг не выплеснулся за стены кабинета президента ВАСХНИЛ. Однако через день в центральной газете снова под кричащими шапками был напечатан отчет о заседании и приведена резолюция Президиума ВАСХНИЛ.

Летом 1931 года Вавилов как президент ВАСХНИЛ подписал новое постановление: «ассигновать [Лысенко] из бюджета академии 30 000 руб.». В июне того же года коллегия Наркомзема СССР выносит директиву: засеять яровизированными семенами озимой пшеницы (заметьте, озимой, а не яровой) 10 тыс. га пашни в РСФСР и в десять раз больше – 100 тыс. га – на Украине. Буквально через две недели, 9 июля 1931 года, коллегия принимает решение о предоставлении лаборатории Лысенко ежегодно по 150 тыс. руб. на исследования, об издании журнала «Бюллетень яровизации» под редакцией Лысенко и о других поощрениях. На 1935 год Совнарком СССР утвердил новый план: 600 тыс. га (но уже посевов яровизированной яровой, а не озимой пшеницы, признав этим, что с яровизацией озимой пшеницы покончено).

Уже в 1932 году Лысенко стал настаивать, чтобы яровизировали не только пшеницу, но и другие культуры, с которыми пока еще не успели провести никакого исследования, – картофель, кукурузу, просо, траву суданку, сорго, сою, в 1933 году – хлопчатник, а затем и плодовые деревья и даже виноград. Жонглирование предложениями становится самой характерной чертой лысенковской тактики.

От речи к речи Лысенко смелел в представлении цифровых данных, быстро сообразив, что проверять его никто не собирается, а от завышения собственных успехов его акции растут. Эту «вексельную» систему он прочно усвоил уже в начале карьеры, уловив цепким крестьянским умом истину, недоступную совестливым коллегам по науке: на верхах устали от просьб и сетований ученых, обещающих лишь крупницы из того, что властям хотелось бы получить немедленно.

Эта нехитрая мысль требовала, правда, смелости. Боязнь оказаться банкротом сковывала даже тех ученых, кто готов был выдать завышенные обязательства, ибо они понимали, как легко оказаться у разбитого корыта. Однако у Лысенко было коренное отличие. Он уже тогда понял, что его векселя не только не предъявят к оплате, но и, предъявив, дела не выиграют. Он придумал новый метод «делания науки» – так называемый «анкетный метод». Суть его состояла в следующем: помощники Лысенко рассылали по колхозам анкеты и просили счетоводов и руководителей колхозов указать, какие площади заняты посевами яровизированных семян, как развивались обычные и яровизированные растения и т.п. Анкеты не были документами строгой отчетности, почему и заполняли их произвольно, «ненарочно» приукрашивая действительность. Сотрудники Лысенко суммировали полученные данные и представляли в государственные органы победные реляции о достигнутых небывалых успехах, хотя истинные статистические данные показывали, что дела с урожаями шли в стране всё хуже и хуже. Расцвела типичная для советских условий бумажная кампания вокруг яровизации, в которой все стороны, несомненно, всё понимали, но испытывали радость от выводимых на бумаге цифр.

Вавилов, который по должности обязан был знать реальное положение дел в колхозах и совхозах, решительно поддерживал яровизацию и считал, что она «победно шествует по стране». Весной 1932 года, когда формировали состав советской делегации для поездки в США на VI Международный генетический конгресс, Вавилов как глава подготовительного комитета посчитал, что в группу генетиков, едущих на конгресс, нужно включить Лысенко. В письме от 29 марта 1932 года Вавилов сообщил ему, чтобы тот выступил на конгрессе и «подготовил бы демонстрацию работ». В мае того года Вавилов съездил в Одессу и писал оттуда своему заместителю в ВИРе – Н.В. Ковалёву: «Работа Лысенко замечательна. И заставляет многое ставить по-новому. Мировые коллекции надо проработать через яровизацию».

Лысенко на конгресс не поехал, но и в его отсутствие, выступая на конгрессе с пленарной речью, Вавилов высказался о работах Лысенко следующим образом: «Замечательное открытие, недавно сделанное Г.Д. Лысенко в Одессе, открывает новые громадные возможности для селекционеров и генетиков... Это открытие позволяет нам использовать в нашем климате тропические и субтропические разновидности».

По завершении конгресса Вавилов выступил с несколькими лекциями в США и в Париже, где характеризовал работу Лысенко как выдающуюся, пионерскую, имеющую огромное значение для практики. Возвратившись из поездки, он публикует 29 марта 1933 года в «Известиях» пространный отчет о ней, где пишет: «Принципиально новых открытий... чего-либо равноценного работе Лысенко, мы ни в Канаде, ни в США не видели».

Разбирая важнейшую для себя проблему новых культур, Вавилов в 1932 году пишет в книге того же названия, что опыты Лысенко «показали большое значение в вегетации различных районов по длине ночи (фотопериодизму)», хотя ни в одной из опубликованных работ Лысенко даже упоминаний о подобных опытах нет и, следовательно, Вавилов просто приписал Лысенко научные достижения, о которых тот и слыхом не слыхал...

Лысенко до 1935 года преувеличивал пользу от яровизации, произнося слова о двукратном увеличении урожая, которые позже напрочь забыл и никогда уже не употреблял: «У меня есть цифры по Северному Кавказу. В отдельных колхозах яровизация... дала примерно 6–8 ц дополнительного зерна с га... Я считаю, что мы можем получить... УДВОЕНИЕ урожая в отдельных случаях... И если до сих пор это еще не сделано, то в значительной мере здесь вина земельных органов».

На подобные непроверенные и неподтвержденные авансы, так же, как на ссылки о вольных или невольных вредителях в земельных органах, могли клюнуть люди, плохо разбирающиеся и в растениеводстве, и в науке вообще. Тем не менее, присутствовавший на за-

седании Вавилов ни в чем не усомнился и даже более того – указал на новую область, где якобы с успехом можно применить лысенковскую яровизацию, а именно на ускорение работы по выведению сортов, т.е. направление, в котором сам Вавилов постоянно обещал властям срочно добиться решающих успехов.

Вавилов говорил: «До сих пор селекционеры работали на случайных сочетаниях. Сейчас работы тов. Лысенко открывают совершенно новые, невиданные возможности для селекции... В свете работ тов. Лысенко нужно круто повернуть, перестроить селекционную работу».

20 декабря 1933 года газета «Соцземледелие» еще раз использовала авторитет Вавилова для поддержки мифа о том, что яровизация способна увеличивать урожай. Из заметки в газете следовало, что Лысенко удалось привлечь Вавилова для поездки летом 1933 года на Северный Кавказ, где они вдвоем осмотрели посевы хлопчатника, выполненные замороженными (яровизированными) семенами, и оказалось, что будто яровизация дала удвоение (!) сбора хлопка, и потому сразу же за упоминанием фамилий Вавилова и Лысенко шел текст, набранный жирным шрифтом: «Двести процентов повышения урожая самого ценного доморозного хлопка-сырца и 36 процентов повышения общего урожая обязывают к скорейшему продвижению яровизации на хлопковые поля колхозов и совхозов».

Этот «успех» с хлопчатником был очень важен. Задание расширить посевные площади под этой культурой, чтобы дать стране дешевый и надежный путь выхода из иностранной зависимости в ценном сырье, поступило лично от Сталина. Поэтому за решением проблемы хлопчатника и земельные, и партийные органы следили особенно пристально. Конечно, такая крупная удача, да еще приправленная ссылкой на самого известного в стране эксперта в вопросах растениеводства – академика Вавилова, – не могла пройти мимо взора руководства страны.

Вавилов продвигает Лысенко в лауреаты и академики

Актом особого расположения Вавилова к Лысенко стали повторявшиеся попытки выдвинуть последнего в академики и лауреаты. Именно Вавилов в 1932 году подписал письмо президенту Всеукраинской академии наук А.А. Богомольцу, в котором сообщил о своей поддержке в выдвижении Лысенко в академики. Однако это инициативное предложение не сработало. Коллеги в том году возразили.

В письме от 16 марта 1933 года, обращаясь в Комиссию содействия ученым при Совнаркомом СССР, которая рассматривала кандидатуры для присуждения премии имени Ленина – высшей в СССР премии за достижения в области науки и техники, он предложил присудить премию Лысенко. Члены комитета разумно от такого решения воздержались. 8 февраля 1934 года Вавилов послал письмо в Биологическую ассоциацию Академии наук СССР, в котором представил Лысенко в члены-корреспонденты АН СССР. Избрание снова не состоялось: коллеги не послушали Вавилова.

В то самое время, когда Вавилов расточал комплименты в адрес выдвигенца «из народа», сам выдвигенец даже не скрывал своего полупрезрительного отношения к серьезной науке. Например, в том же месяце, когда Вавилов выставлял кандидатуру Лысенко в члены-корреспонденты АН СССР (февраль 1934 года), Лысенко заявил на заседании в ВАСХНИЛ в присутствии Вавилова: «Лучше знать меньше, но знать именно то, что необходимо практике, как на сегодняшний день, так и на ближайшее будущее».

Бахвальство недостатком знаний – такое поведение не могло не настораживать ученых, и мы видим, что раз за разом они выказывали свое отношение: проваливали кандидата и в члены-корреспонденты, и в академики, и в лауреаты. И лишь Вавилов ничего не видел и не слышал. В мае 1934 года он, докладывая в Совнарком о достижениях ВАСХНИЛ как президент ВАСХНИЛ, снова подчеркнул заслуги Лысенко.

23 мая 1934 года Вавилов как член Всеукраинской академии наук направил ее президенту А.А. Богомольцу письмо, снова выдвигая в академики «по биологическим или по техническим наукам» Лысенко. На этот раз ученые вняли его уговорам. 27 мая 1934 года (почему-то на следующий день после проведенного для всех кандидатов тура голосования) Лысенко оказался избранным сразу в академики Всеукраинской академии наук (а не в члены-корреспонденты для начала, как это обычно бывает).

К 1935 году Лысенко показал, что он не только далекий от науки человек, но и обманщик и просто очень некультурен. Уже было ясно, что ярдовизация провалилась и что большинство других предложений Лысенко оказались пустышками. Во время июньской 1935 года выездной сессии ВАСХНИЛ в Одессе Лысенко бахвалился своими мнимыми заслугами и буквально шпынял академиков за их позицию по отношению к нему. Любому грамотному человеку становилось понятно, что за личность представлял собой этот «народный выдвиженец». Но тем не менее имя Лысенко было представлено исключительно положительно в изданном в 1935 году под руководством Вавилова капитальном трехтомном труде «Теоретические основы селекции растений». И сам Вавилов в нескольких статьях, и его коллеги расхвалили достижения «новатора». Имя Лысенко только в первом томе было упомянуто 29 раз, с ним конкурировали лишь Дарвин (27 цитирований) и сам Вавилов (55 упоминаний). Совершенно поразительно звучали слова из выступления Вавилова на заседании Президиума ВАСХНИЛ 17 июня 1935 года: «Лысенко осторожный исследователь, талантливейший, его эксперименты безукоризненны».

Сразу в двух номерах «Правды» за 28 и 29 октября 1935 года была опубликована большая статья Вавилова «Пшеница в СССР и за границей», в которой приведены статистические данные, ссылки на американские, английские и немецкие работы. В этой солидной статье восхваления Лысенко были продолжены. Выступая 27 октября 1935 года с докладом «Пшеница советской страны» на сессии ВАСХНИЛ, Вавилов повторил еще раз полюбившееся утверждение о помощи «теории стадийного развития» в использовании мировой коллекции растений.

Перед наступлением нового, 1936 года, Сталин распорядился провести в Кремле «совещание» руководителей партии и правительства с передовыми колхозниками. Вавилов выступал по традиции от имени Академии сельхознаук и с воодушевлением стал говорить о том, насколько замечательной представляется ему деятельность колхозников-опытников, полуграмотных избачей из хат-лабораторий в деревнях, якобы всемерно содействующих работе серьезных ученых, какое это счастье трудиться в науке рука об руку с простыми крестьянами. Выразил он и самые восторженные чувства к Лысенко:

«Я должен отметить блестящие работы, которые ведутся под руководством академика Лысенко. Со всей определенностью здесь должен сказать о том, что его учение о стадийности – это крупное мировое достижение в растениеводстве (Аплодисменты). Оно открывает, товарищи, очень широкие горизонты. Мы даже их полностью не освоили, не использовали полностью этот радикальный новый подход к растению...»

Только тов. Лысенко понял, что получить ценные сорта можно часто из двух несходных географически далеких, казалось бы, мало пригодных сортов; их сочетание дает именно то, что нам нужно.

Одно стало совершенно ясно для нас, что все эти сдвиги, все крупные достижения, взрывы в научной мысли получают свой смысл только тогда, когда они умножаются на колхозную массу... Хаты-лаборатории... – это новое звено, связывающее науку с производством. В этом (единении с колхозниками. – В. С.) – весь смысл наших общих огромных успехов».

Конечно, сегодня многие из тех, кто пишет о Вавилове и пытается осмыслить его поступки, говорят, что такие слова, произнесенные на совещании, проводимом лично Сталиным, были разумным средством самосохранения. Не хвалить людей типа Лысенко и крестьян-избачей мог-

ло быть уже не безопасно. Однако на этой же встрече пример совершенно другого рода дал учитель Вавилова академик Дмитрий Николаевич Прянишников. Он говорил действительно о науке, о ее задачах, о возможностях подъема продуктивности полей, совершенно не касался мифического вклада в науку полуграмотных знатоков и умельцев из хат-лабораторий. Характерно, что, даже заканчивая свою речь, Прянишников не прибегнул к вроде бы обязательному штампу и никаких здравниц в честь Сталина и коммунистической партии не произнес. В то же время вряд ли Вавилов лишь играл в уважение к Лысенко, желая показаться лучше, чем он был на самом деле. Против столь простого объяснения говорят другие высказывания, которые Вавилов делал в совсем узком кругу, с глазу на глаз с ближайшими к нему людьми, когда он высказывался о Лысенко более, чем благосклонно. О таком отношении, в частности, говорила А.А. Прокофьева-Бельговская в 1987 году, когда вспоминала что даже в 1936 году Вавилов, обращаясь к ней и к Герману Мёллеру в их лабораторной комнате в Институте генетики в Москве, повторял не раз, как и прежде, что Лысенко – талант, умница, но не обучен тонкостям науки, и надо прилагать усилия к тому, чтобы обучать его всеми доступными средствами.

Крупные ученые в противовес Вавилову критикуют Лысенко

Именно в это самое время академики П.Н. Константинов и П.И. Лисицын открыто и сильно критиковали Лысенко за неудачи с яровизацией. Систематическая проверка яровизации к 1935 году (за 4–5-летний период исследований) дала вполне ясные данные. Их получили на 54 сортоучастках, расположенных по всей стране, эффективность яровизации проверяли для 35 сортов. Вывод проверки в комментариях не нуждался: «В среднем... за пять лет яровизация прибавки (урожайности. – В.С.) почти не дала».

И будто в насмешку над трезвыми расчетами ученых из центральных органов год за годом поступали команды об удвоении и утроении посевов яровизированными семенами.

Заключение

Сказанное выше показывает, что Вавилов не понял антинаучной сути предложений Лысенко, неправомочно захваливал его как у себя на родине, так и за рубежом, ошибочно квалифицировал Лысенко как яркого и самобытного ученого и предпочитал не обращать внимания на критиков Лысенко. Это было серьезной ошибкой в моральном отношении. Это оказалось грубой ошибкой, за которую многим из восхвалителей Лысенко пришлось позже расплатиться, а Вавилову даже собственной жизнью.

Вавилов вступил в борьбу с Лысенко, когда тот пошел в атаку на генетику как науку. В течение трех последних перед арестом лет поведение Вавилова было не просто принципиальным и в высшей мере моральным – оно было истинно героическим. Он вошел в науку как ученый и человек, дань уважения к которому непреложна и огромна. Но было уже поздно. Приобретя огромную административную власть в науке и даже в стране, Лысенко сначала вытеснил Вавилова с начальственных позиций, а затем перешел к открытой борьбе с ним и способствовал в максимальной степени аресту и гибели Вавилова в тюрьме. Те же из известных ученых, кто открыто и беззаветно боролись с Лысенко практически с самого начала его авантюристического внедрения в науку (и прежде всего П.Н. Константинов), остались на свободе. Этот вывод нельзя абсолютизировать, но и отвергать его тоже оснований нет.

Описанные события сказались в целом на прогрессе советской страны. Подмена науки шарлатанством и шаманством нанесла огромный урон в экономическом, политическом и моральном плане. Тысячи и тысячи малограмотных и злобных горлопанов, поддержанные малосведущими партийными чинушами и нередко некритически к ним относившимися научными начальниками проникли в советскую науку, создали совершенно особую атмосферу,

которая и до сей поры отравляет жизнь ученым в сегодняшней России и мешает обучению школьников и студентов. Многие выдающиеся направления науки, зародившиеся в этой стране, были задавлены невеждами и политиками. Это нанесло урон не только России, но и всей мировой науке, поскольку наука не знает государственных и национальных границ.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ «ЗАДАЧИ ТЫСЯЧЕЛЕТИЯ» ДОСТУПНЫМ ЯЗЫКОМ

Взято (с купюрами) [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<https://yandex.ru/turbo?text=https%3A%2F%2Fnaked-science.ru%2Farticle%2Fnakedscience%2>

В 1900 г. в Париже на II Международном конгрессе математиков Давид Гильберт сформулировал наиболее кардинальные проблемы, требующие разрешения.

К началу XXI века почти все они были решены, либо покинули список по другим причинам – например, как нечетко сформулированные, – и сто лет спустя после Гильберта математик Стивен Смейл выдвинул новый список 18 проблем, стоящих перед математиками и физиками нашего времени. Попытку Смейла можно засчитать, однако куда большую известность получил альтернативный вариант, предложенный авторитетным американским институтом Клэя. Семь проблем были названы на громком мероприятии, специально организованном в Париже. Одна из них, гипотеза Римана, перекочевала еще из списка 1900 года, а еще одна – гипотеза Пуанкаре – оказалась доказанной уже два года спустя.

Naked Science представляет краткий обзор «Задач тысячелетия», за решение каждой из которых институт Клэя готов выплатить миллион долларов. Кстати, это касается и гипотезы Пуанкаре: заслуженный миллион по-прежнему ожидает выплаты, и пока что Григорий Перельман отказывается принять награду. Разумеется, мы упростили многие моменты, постаравшись объяснить задачи так, чтобы суть была понятной даже человеку, совсем далекому и от высшей, и какой-либо другой математики. Шесть нерешенных задач мы приводим ниже.

1. Равенство классов P и NP

Область: теория алгоритмов. Предположено в начале 1970-х гг., остается нерешенным.

Представьте, что вам надо закупить офисной техники, мебели и канцтоваров на 500 тыс. рублей – и вы просматриваете прайс-лист поставщика. Вы можете выбрать, что хотите, но в списке обязательно должны быть два принтера, одно кресло руководителя, 50 шариковых ручек, остальное по желанию. Сколько комбинаций возможно? Это вариант «задачи о ранце», которая в классическом виде состоит в том, чтобы уложить в объем рюкзака как можно больше вещей определенного объема и стоимости. Проверить конечный вариант легко, но найти его сложно. К этим задачам, кстати, относится и «вскрытие» чужого пароля, который шифруется таким образом, что система может легко проверить его корректность, но взломщику практически невозможно вычислить правильный вариант в море альтернативных решений зашифрованной строки.

Такие проблемы в теории алгоритмов относятся классу сложности NP : их решение можно быстро проверить. Часть из них входят в класс P – те, решение которых еще и легко находится (за «обозримое», или, строже говоря, полиномиальное время). Вопрос состоит в том, всегда ли существуют простые алгоритмы решения NP -задач – то есть, равны ли классы NP и P . Сегодня предполагается, что ответ на него будет отрицательным: далеко не все задачи, решения которых легко проверяемы, могут быть легко решаемы. Математик из NASA Субит Чакрабарти прогнозирует, что окончательный ответ может быть получен в течение ближайших 50 лет.

2. Существование и гладкость решений уравнений Навье – Стокса

Область: математическая физика (гидродинамика). Задача известна более ста лет, остается нерешенной.

Задача на стыке математики и классической физики вырастает из работ, сделанных еще в XIX в., когда ученые стали формулировать строгие законы, которые описывают движение жидкостей. Полученные тогда уравнения Навье – Стокса остаются одними из важнейших в гидродина-

мике и аэродинамике. Они позволяют вычислять скорость потока с учетом вязкости, сжимаемости, плотности, давления и т.п., и используются повсеместно. Однако решить их в общем виде до сих пор не удается, и расчеты ведутся лишь для отдельных, частных случаев.

В решении уравнений Навье – Стокса скрываются многие тайны одного из самых «твердых орешков» современной физики – проблемы турбулентности. С ней современные технологии встречаются повсеместно, от самолетов и подводок до ветряных электростанций и автомобилей, – но во многом турбулентность остается плохо понятной, плохо просчитываемой и почти непредсказуемой. Поэтому ученые штурмуют эту «Задачу тысячелетия» с особенным упорством. Математик Субит Чакрабартти предполагает, что в течение полувека решение сложных уравнений турбулентности может быть найдено. Пока же заявку на победу подал казахстанский математик Мухтарбай Отелбаев, в расчетах которого впоследствии была найдена ошибка, а также узбекский ученый Шокир Довлатов, решение которого еще проверяется.

Американский математик Стивен Смейл – лауреат премии Филдса за работы в области топологии. В 2000 г. он возглавлял факультет математики в Калифорнийском университете в Беркли, когда академик Владимир Арнольд – тогда еще президент Международного математического союза (IMU) – предложил ему подобрать список новых проблем на смену уже выполнившему свои задачи списку Гильберта. Смейл подобрал 18 таких задач, из которых некоторые, включая равенство P и NP , гипотезы Пуанкаре и Римана, решения уравнений Навье – Стокса и т.д., вошли и в список «Задач тысячелетия», подготовленный институтом Клэя.

3. Гипотеза Римана

Область: теория чисел. Сформулирована в 1859 г., остается нерешенной.

Многие из нас еще со школы помнят о существовании простых чисел – тех, которые делятся только на 1 и на самих себя, как 2, 3, 5, 7, 11 и т.д. Простые числа играют важную роль и в «абстрактной» теории чисел, и в практике – например, в работе криптографических алгоритмов. Если отметить положение всех простых чисел на числовой оси, то мы увидим, что их распределение неравномерно и, кажется, не подчиняется какой-то закономерности, поэтому заранее предсказать, где именно появится следующее простое число, не получается. Однако Бернанд Риман показал, что это распределение похоже на точки, в которых дзета-функция – $\zeta(s) = 1/1^s + 1/2^s + 1/3^s + 1/4^s + \dots$ – обращается в ноль.

Известно, что нулевое значение она имеет, когда s – отрицательное четное число. Но где еще? Согласно выкладкам Римана, другие нули появляются, если s – комплексное число, содержащее действительную часть $1/2$. Задача была названа в числе актуальных еще Давидом Гильбертом в 1900 г. и не решена до сих пор, хотя практически все математики готовы согласиться: расчеты, проведенные даже с использованием суперкомпьютеров и для невероятно громадных простых чисел, подтверждают справедливость гипотезы Римана. Она доказана для примерно 10 трлн первых решений, но в общем виде пока – нет. По словам Субита Чакрабартти, за годы работы над этой проблемой математики продвинулись достаточно далеко, и ответ может быть найден в ближайшие десятилетия.

4. Гипотеза Ходжа

Область: алгебраическая геометрия. Сформулирована в 1941 г., остается нерешенной.

Со времен Декарта алгебраическая геометрия достигла большого прогресса в описании форм сложных объектов. Мы можем предложить уравнение, решения которого будут соответствовать той или иной фигуре, например, сферу описать как $(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2$. Если объект слишком сложен, мы можем аппроксимировать эту форму, «склеивая» вместе более простые фигуры – тогда ей будет соответствовать решение системы уравнений. Такой подход применяется очень широко, и математики далеко ушли даже от объектов, которым вообще соответствуют какие-либо геометрические аналоги – к тому, что называется более широким термином «многообразия».

Вопрос состоит в том, насколько этот подход можно применять к особому классу проективных алгебраических многообразий. Шотландец Уильям Ходж нашел остроумный метод, позволяющий проверять соответствие таких многообразий и алгебраические уравнения их представления, однако доказать его справедливость в общем случае пока не удастся. Более того, математик Субит Чакрабартти считает эту задачу чересчур «абстрактной» для текущего уровня развития науки – ее решение требует разработки новых, плохо освоенных разделов алгебраической геометрии, и будет найдено очень нескоро. Пока что гипотеза доказана лишь для некоторых частных случаев, и математикам неизвестно, верна ли она в принципе.

5. Теория Янга – Миллса

Область: математическая физика (физика элементарных частиц). Возникла в 1950-х гг., остается нерешенной.

Теория Янга – Миллса относится к области физики элементарных частиц, являясь фундаментом современных представлений о них. По сути, это набор уравнений, которые пытаются предсказать поведение частиц и являются попыткой дать объединенное описание трех из четырех фундаментальных взаимодействий природы – сильного, слабого и электромагнитного. Удалось это лишь частично, создав аппарат для описания объединенного электрослабого взаимодействия. Решить уравнения, включив в них сильное взаимодействие, пока не получается, и для него найдено отдельное решение, которое, кстати, привело к открытию кварков.

Получается, что теория Янга – Миллса включает электрослабое взаимодействие и – отдельно – сильное. Эксперименты показывают, что она в принципе может их и объединить: предсказания уравнений согласуются с экспериментами, как натурными, так и расчетными, модельными. Однако математически доказать это пока не получается. Показано, что такая строгая теория требует построить описания для каждой компактной калибровочной группы – то есть группы преобразований, при которых свойства системы-частицы остаются неизменными (как сдвиг фазы не влияет на свойства волны-электрона), – причем сделать это предстоит для четырехмерного пространства-времени. Субит Чакрабартти предполагает, что решение этой задачи потребует около века и ювелирной работы нескольких поколений математиков.

6. Гипотеза Бёрча – Свиннертон-Дайера

Область: алгебраическая геометрия. Задача выдвинута в начале 1960-х, остается нерешенной.

Уравнения, у которых и переменные, и решения являются целыми числами, названы в честь древнегреческого математика диофантовыми. В простейшем их виде они действительно просты – как, например, $x^2 = y$: мы помним, что геометрическим решением такого школьного уравнения будет парабола. Но в более сложных случаях все становится по-настоящему сложным. Более того, еще советский математик Юрий Матиясевич показал, что универсального решения диофантовых уравнений не существует, тем самым ответив на вопрос 10-й проблемы Гильберта.

Гипотеза Бёрча — Свиннертон-Дайера (это два человека – Питер Свиннертон-Дайер и Брайан Бёрч) утверждает, что множество решений эллиптической кривой связано с поведением L -функции в районе 1. Эта функция вычисляется, как уже знакомая нам по гипотезе Римана дзета-функция, и количество рациональных решений бесконечно тогда (и только тогда), когда $L(1) = 0$. Математик Виктор Колывагин доказал в одну сторону, что если $L(1) \neq 0$, то количество рациональных точек конечно. Прodelать обратные выкладки не получается никак. По словам Субита Чакрабартти, возможно, что окончательное доказательство этой гипотезы в принципе не может быть получено, о чем говорит ответ на вопрос 10-й проблемы Гильберта. Вероятно, ответы на гипотезу Бёрча – Свиннертон-Дайера будут получены лишь в частном виде.

УДК 539.548.732

**КОВАРИАНТНЫЙ ФОРМАЛИЗМ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЗАДАЧ
РАССЕЯНИЯ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ МАКСВЕЛЛА**

А.А. Дышеков

***Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия***

E-mail: dyshekov@yandex.ru

В статье рассматривается способ описания электромагнитного поля как единого полевого объекта. Описание основывается на ковариантном бескоординатном подходе, принятом в современных геометризованных полевых теориях. Уравнения Максвелла представлены в терминах дифференциальных форм в четырехмерном пространственно-временном континууме. Показано, что решение полной системы уравнений Максвелла в вакууме при наличии источников может быть представлено в ковариантном виде с помощью тензоров Грина для электрической и магнитной составляющих поля. Получены явные выражения для тензоров Грина в трех- и четырехмерном виде в прямом и обратном пространствах. Обсуждаются перспективы использования развитого подхода для нестационарных задач излучения и рассеяния, в частности, с использованием Фурье-компонент полей в пространстве Минковского.

**COVARIANT FORMALISM OF NON-STATIONARY
SCATTERING PROBLEMS FOR MAXWELL EQUATIONS**

A.A. Dyshekov

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

E-mail: dyshekov@yandex.ru

The article discusses a method for describing an electromagnetic field as a common field object. The description is based on the covariant coordinate-free approach adopted in modern geometrized field theories. Maxwell's equations are presented in terms of differential forms in a four-dimensional space-time continuum. It is shown that the solution of the complete system of Maxwell equations in vacuum in the presence of sources can be represented in covariant form using Green's tensors for the electric and magnetic components of the field. Explicit expressions are obtained for the Green tensors in three- and four-dimensional form in the forward and backward spaces. The prospects of using the developed approach for non-stationary problems of radiation and scattering are discussed, in particular, using the Fourier components of the fields in Minkowski space.

Введение

Электродинамика как наука о свойствах электромагнитного поля и порождающих его источников развивалась от накопления первичных эмпирических фактов и последующей их систематизации в виде частных законов. Именно так были сформулированы классические закон Кулона и закон магнитостатики об отсутствии магнитных зарядов, которые традиционно трактуются в форме следствия теоремы Гаусса о связи потока поля с его источниками. Аналогично для случая переменных по времени полей были постулированы закон электромагнитной индукции Фарадея и обобщение закона Ампера с учетом тока смещения Максвелла для циркуляции электрического и магнитного полей. Впоследствии эти уравнения были объединены в две пары.

1 пара:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \operatorname{div}\mathbf{H} &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

2 пара:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \\ \operatorname{div}\mathbf{E} &= 4\pi\rho \end{aligned} \quad (2)$$

Физический смысл разделения на пары следующий. Уравнения из первой пары являются однородными. Тем самым они определяют свойства поля, не связанные с источниками. Напротив, вторая пара уравнений Максвелла выделена тем, что она содержит источники электромагнитного поля – плотность заряда ρ и плотность тока \mathbf{j} , заданные как функции пространственных координат и времени.

Фундаментальный смысл разделения уравнений Максвелла на пары обнаруживается при объединении полей в кососимметрический тензор поля второго ранга в псевдоевклидовой метрике Минковского. Тогда первая пара записывается как равенство нулю внешнего дифференциала тензора поля. Как известно, операция внешнего дифференцирования не связана с наличием метрики. В то же время вторая пара для своего написания уже требует наличия метрики. Это связано с применением оператора Ходжа, который отождествляет кососимметричный тензор типа $(0, k)$ и $(0, n - k)$, где n – размерность пространства, k – ранг ковариантного кососимметричного тензора [1].

Отметим, что для описания электромагнитного поля необходимы именно величины напряженностей электрического и магнитного полей как непосредственно (хотя бы в принципе) измеряемые характеристики механического влияния на заряды и токи. Иными словами, любое описание электромагнитных явлений в рамках классической электродинамики, претендующее на прямое соответствие с экспериментом, должно опираться на величины \mathbf{E} и \mathbf{H} .

Это замечание сделано в связи с ролью электромагнитных потенциалов в современной классической, а в особенности квантовой, электродинамике для анализа задач излучения и рассеяния, связанных с решением неоднородных уравнений Максвелла. Напомним, что первоначально потенциалы (в релятивистском случае они объединяются в один 4-потенциал, или 1-форму) были введены в теорию как математический прием, облегчающий решение конкретных задач. Впоследствии скалярному потенциалу был придан смысл энергетической характеристики в частном случае электростатического поля. Векторному же потенциалу «повезло» меньше, его физический смысл в классической теории не обнаруживается.

Использование потенциалов порождает проблему калибровки. Поскольку потенциалы определяются неоднозначно, на них можно наложить те или иные дополнительные условия (калибровки), выбираемые согласно специфике рассматриваемой задачи. При этом полученные решения могут оказаться не удовлетворительными по отношению к общим принципам симметрии. Например, кулоновская калибровка нарушает Лоренц-инвариантность.

В связи с этим, исходя из принципа сокращения «сущностей», можно поставить задачу ковариантного (релятивистского) описания процессов рассеяния и излучения поля как единого первичного объекта без обращения к понятию потенциалов.

Вывод основных уравнений поля

Будем исходить из ковариантного тензора поля, заданного в некотором базисе e^j ($j = 0, 1, 2, 3$) пространства Минковского, снабженного декартовыми координатами $x = (x_0, \mathbf{x})$:

$$F_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & E_1 & E_2 & E_3 \\ -E_1 & 0 & -H_3 & H_2 \\ -E_2 & H_3 & 0 & -H_1 \\ -E_3 & -H_2 & H_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где E_j, H_j – компоненты 4-векторов поля $E = (0, \mathbf{E})^T$, $H = (0, \mathbf{H})^T$.

Тензор поля может быть представлен в виде разложения по кососимметричному базису:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= F_{ij}(e^i \wedge e^j) = F_{0j}(e^0 \wedge e^j) + F_{1j}(e^1 \wedge e^j) = \\ &= e^0 \wedge E - H_3(e^1 \wedge e^2) + H_2(e^1 \wedge e^3) - H_1(e^2 \wedge e^3). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь символом \wedge обозначено внешнее кососимметричное умножение 4-векторов:

$$a \wedge b = a \otimes b - b \otimes a = ab - ba.$$

Введем в рассмотрение оператор (звезду) Ходжа. Строгое определение оператора Ходжа вводится в теории дифференциальных форм и в полном виде нам не понадобится. Отметим лишь, что оператор Ходжа является линейным отображением, определенным на внешних алгебрах конечномерного ориентированного векторного пространства, снабженного невырожденной симметрической билинейной формой [2]. Для наших целей достаточно определить действие оператора Ходжа на тензор поля \mathbf{F} , т.е. кососимметричную 2-форму в псевдоевклидовой метрике согласно следующему правилу:

$$*\mathbf{F} = (e^0 \wedge e^1 \wedge e^2 \wedge e^3) \cdot \mathbf{F} = \varepsilon_{ijkl} F_{kl}. \quad (5)$$

здесь ε_{ijkl} – полностью антисимметричный тензор четвертого ранга; кроме того, использовано двойное скалярное произведение диад (ab) и (cd) :

$$(ab) \cdot (cd) = (b \cdot c)(a \cdot d).$$

Тензор $*\mathbf{F}$ называется дуальным по отношению к \mathbf{F} . Оператор Ходжа линеен, а также для псевдоевклидовой метрики обладает свойством антисамодуальности $** = -1$, с помощью которого можно определить обратный оператор $*^{-1} = -*$. Пользуясь этим определением, можно составить следующую таблицу для базисных кососимметричных 2-форм:

$$\begin{aligned} *(e^0 \wedge e^1) &= -e^2 \wedge e^3 & *(e^0 \wedge e^2) &= e^1 \wedge e^3 \\ *(e^0 \wedge e^3) &= -e^1 \wedge e^2 & *(e^1 \wedge e^2) &= e^0 \wedge e^3 \\ *(e^1 \wedge e^3) &= -e^0 \wedge e^2 & *(e^2 \wedge e^3) &= e^0 \wedge e^1 \end{aligned} \quad (6)$$

Рассмотрим действие оператора Ходжа на 4-тензор вида $e^0 \wedge a$:

$$*(e^0 \wedge a) = *(e^0 \wedge a_\mu e^\mu) = -(e^2 \wedge e^3)a_1 + (e^1 \wedge e^3)a_2 - (e^1 \wedge e^2)a_3. \quad (7)$$

Действуя оператором Ходжа на разложение (4), с учетом (6) и (7), получим следующее выражение для дуального тензора $*\mathbf{F}$:

$$*\mathbf{F} = (*F)_{ij}(e^i \wedge e^j) = (*F_{0j})(e^0 \wedge e^j) + (*F)_{1j}(e^1 \wedge e^j) = -e^0 \wedge H + *(e^0 \wedge E). \quad (8)$$

Вид формул (4) и (8) показывает, что преобразование дуальности, осуществляемое оператором Ходжа, меняет местами электрическое и магнитное поля по правилу: $\mathbf{E} \leftrightarrow -\mathbf{H}$.

Теперь рассмотрим еще одну важнейшую операцию в теории внешних форм – внешний дифференциал формы как линейное отображение множества r -форм в множество $(r+1)$ -форм [2]. Внешний дифференциал представляет собой антисимметричное дифференцирование, обобщающее операцию взятия ротора от вектора на случай пространства произвольного числа измерений. Повторное применение оператора d дает нуль: $d(d\mathbf{A}) = 0$. Для 2-формы вида

$$\mathbf{A} = e^i \wedge e^j A_{ij}$$

внешний дифференциал равен

$$d\mathbf{A} = e^i \wedge e^j \wedge e^k \partial_i A_{jk}. \quad (9)$$

Если подействовать внешним дифференциалом на тензор поля \mathbf{F} (4), то, согласно (9), получим

$$d\mathbf{F} = e^i \wedge e^j \wedge e^k \partial_i F_{jk} = 0, \quad (10)$$

поскольку, согласно первой паре уравнений Максвелла (1), коэффициенты 3-формы (10) обращаются в нуль.

Теперь, если подействовать внешним дифференциалом на дуальный тензор поля $*\mathbf{F}$ (8), то аналогичные вычисления приводят к уравнению

$$d(*\mathbf{F}) = \varepsilon \cdot J = \varepsilon_{ijkl} J_l. \quad (11)$$

Здесь $J = (J_0, \mathbf{J})$ – 4-вектор тока. В отсутствие источников уравнение (11) переходит в

$$d(*\mathbf{F}) = 0. \quad (12)$$

Поскольку операция внешнего дифференцирования инвариантна, уравнения (10) и (11) представляют собой бескоординатную запись уравнений Максвелла в произвольном многообразии при произвольном выборе координат. Такая форма уравнений Максвелла используется в общей теории относительности.

На первый взгляд уравнения Максвелла в форме (10), (11) могут быть использованы и в более простом случае метрики Минковского. Однако анализ уравнений (10) и (11) показывает, что это не так. В самом деле, внешний дифференциал по определению повышает ранг формы на единицу, что приводит к дифференциальным соотношениям для 3-форм. При этом источники поля проявляются не непосредственно, а через свертку с антисимметричным тензором четвертого ранга, образуя, как того и требует условие ковариантности уравнений, 3-форму. Разумеется, решать такие неоднородные уравнения затруднительно. Неслучайно в общей теории относительности, как правило, рассматривается однородная система (10) и (12).

Существует, однако, другой способ ковариантного описания электромагнитного поля. Для этого нам понадобится еще один инвариантный оператор. Это дифференциальный оператор кограницы δ , понижающий степень формы на единицу. Оператор δ можно интерпретировать как ковариантную дивергенцию антисимметричного тензора. Для интересующего нас случая 2-формы в метрике Минковского оператор кограницы переходит в обычную 4-дивергенцию:

$$\delta = *^{-1} d* = \nabla \cdot$$

Для получения альтернативного вида уравнений Максвелла необходимо подействовать оператором кограницы на тензор поля (4) и дуальный ему тензор (8). Используя формулу для дивергенции диады

$$\nabla \cdot (ab) = (\nabla \cdot a)b + a(\nabla b),$$

получим следующую систему уравнений Максвелла в релятивистской форме:

$$\nabla \cdot (*\mathbf{F}) = \nabla \cdot (-e^0 \wedge H + *(e^0 \wedge E)) = 0, \quad (13)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \nabla \cdot (e^0 \wedge E + *(e^0 \wedge H)) = -4\pi J. \quad (14)$$

Эти соотношения, также как и (10), (11), представляют собой ковариантное представление полевых уравнений с источниками. Разумеется, системы (10), (11) и (13), (14) описывают одно и то же электромагнитное поле с источниками, и в этом смысле эквивалентны. Однако между этими способами описания имеется существенное отличие. Оно заключается в том, что оператор кограницы понижает степень формы на единицу и в результате источником поля оказывается непосредственно 4-вектор тока. Если исходить из (13), (14) то решение неоднородной системы будет выражаться через свертку 4-тока J с тензором Грина второго ранга, со-

держащим $2^4 = 16$ компонент; в то же время аналогичное решение (10), (11) будет выражаться через свертку 3-формы $\varepsilon \cdot J$ с тензором Грина четвертого ранга с $4^4 = 256$ компонентами.

Система (10), (11) описывает поле с источниками посредством единого объекта – тензора поля \mathbf{F} , содержащего, с учетом антисимметрии, шесть независимых компонент. Решение этой системы обычно ищется для компонент 4-потенциала (с точки зрения геометрии они представляют собой локальные формы связности) A , удовлетворяющих условию $F = dA$, т.е.:

$$F_{ij} = \partial_i A_j - \partial_j A_i.$$

Тогда уравнение (10) удовлетворяется тождественно в силу свойства внешнего дифференциала $d(da) = 0$. Именно это обстоятельство обуславливает введение 4-потенциала как удобного инструмента теории. Далее, поля \mathbf{E} и \mathbf{H} определяются по компонентам 4-потенциала по известным формулам. Как видно, 4-потенциал при реализации такой программы представляет собой лишь промежуточное звено, обеспечивающее упрощение поиска решения.

В то же время система (13), (14) записана непосредственно для 4-векторов поля E и H и порождающего их источника J .

Одним из очевидных решений однородной системы (13), (14), т.е. в отсутствие источников, являются плоские волны с одинаковой амплитудой электрического и магнитного полей. Для плоской волны с обычным законом дисперсии

$$k_0 = k_3 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda},$$

распространяющейся в направлении k_3 компоненты волнового 4-вектора это решение имеет вид:

$$E = H = E_0 \exp(ik \cdot x) = E_0 \exp(ik_j x^j) = E_0 \exp(ik^j x_j) = E_0 \exp(i\varphi), \quad (15)$$

$$k = k_j e^j = k^j e_j = k_0 e^0 + k_3 e^3.$$

Решение (15) проверяется непосредственно:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (*\mathbf{F}) &= \nabla \cdot (-e^0 \wedge H + *(e^0 \wedge E)) = iE_0 \exp(i\varphi)(-k_0 + k_3)e^2 = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{F} &= \nabla \cdot (e^0 \wedge E + *(e^0 \wedge H)) = iE_0 \exp(i\varphi)(k_0 - k_3)e^1 = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Аналогично может быть построено решение в виде сферических волн. Как видно, нахождение физических решений однородной системы (13), (14) (т.е. при $J = 0$) для вакуума, или, шире, однородных сред не представляет проблемы.

Рассмотрим теперь задачу построения фундаментального решения неоднородной системы (13), (14). Напомним традиционную схему нахождения фундаментального решения для неоднородных волновых уравнений. Как известно, в задачах рассеяния решение (15) интерпретируется как набегающая на объект плоская волна. В соответствии с физическим смыслом функции Грина как отклика системы на дельтаобразное возмущение она ищется в виде преобразования Фурье, т.е. волны типа (15) используются как базис в обратном пространстве. Далее, используя интегральное представление дельта-функции, строится преобразование Фурье функции Грина. В итоге функция Грина в прямом пространстве получается в результате обратного преобразования Фурье. Амплитуда рассеянной волны при этом получается в результате свертки функции Грина с источником. Отметим, что для векторного уравнения функция Грина – это тензор второго ранга.

Выясним теперь, можно ли непосредственно распространить традиционную схему построения тензорного фундаментального решения для системы (13), (14). В соответствии с

геометрической структурой уравнений (13), (14) необходимо для этого ввести более общий объект – блочный тензор Грина

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{11} & \mathbf{G}_{12} \\ \mathbf{G}_{21} & \mathbf{G}_{22} \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Запишем систему (13), (14) в следующем матрично-блочном виде:

$$\nabla \cdot (\hat{A}\hat{Q}) = \hat{F}, \quad (18)$$

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} *(e^0 \wedge & -e^0 \wedge \\ e^0 \wedge & *(e^0 \wedge) \end{pmatrix}, \quad (19)$$

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} 0 \\ J \end{pmatrix}, \quad \hat{Q} = \begin{pmatrix} E \\ H \end{pmatrix}.$$

Тогда блочный тензор Грина (17) должен удовлетворять уравнению:

$$\nabla \cdot (\hat{A}\hat{G}) = \delta(x)\hat{I}_2. \quad (20)$$

Здесь I_2 – единичный блочный тензор:

$$\hat{I}_2 = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \\ & \mathbf{I} \end{pmatrix},$$

$\mathbf{I} = e^0 e_0 - e^j e_j$ – единичный тензор с учетом метрики Минковского. В результате решение общей системы (18) представляется в виде свертки:

$$\hat{G} * \hat{F} = \int \hat{G}(x') \cdot \hat{F}(x - x') dx' = \int \hat{F}(x') \cdot \hat{G}(x - x') dx'. \quad (21)$$

Непосредственной проверкой, используя свойство дифференцирования свертки, убеждаемся, что решение (21) удовлетворяет системе (18):

$$\nabla \cdot (\hat{A}(\hat{G} * \hat{F})) = (\nabla \cdot (\hat{A}\hat{G})) * \hat{F} = (\delta(x)\hat{I}_2) * \hat{F} = \hat{I}_2(\delta(x) * \hat{F}) = \hat{I}_2 \hat{F} = \hat{F}.$$

Однако следует признать, что решение (21) при всем внешнем изяществе носит в значительной степени формальный характер. Прежде всего, компактная запись (17) в действительности содержит в общем случае $4 \cdot 4 \cdot 4 = 64$ компоненты, подлежащие определению. Даже с учетом симметрии число компонент остается устрашающим. Но такие трудности, в конце концов, можно было бы отнести к техническим и объявить программу построения блочного тензора Грина реализуемой. Существует, однако, еще одна сложность, связанная со структурой уравнений (13), (14). Она заключается в следующем. Блочная матрица $\hat{A}\hat{G}$ по построению должна состоять из блоков, которые представляют собой тензоры третьего ранга. Вместе с тем, действие оператора Ходжа на тензор третьего ранга дает дуальный ему тензор первого ранга, т.е. вектор. В результате нарушается ковариантность уравнения (20).

Выясним теперь, как обойти эту трудность и построить фундаментальное решение уравнений (13), (14).

Тензоры Грина в обратном пространстве

Введем в рассмотрение преобразования Фурье 4-векторов полей и тока:

$$\begin{aligned} E &= \int \exp(iqx) E(q) dq, \\ H &= \int \exp(iqx) H(q) dq, \\ J &= \int \exp(iqx) J(q) dq. \end{aligned} \quad (22)$$

Пользуясь свойствами преобразования Фурье, а также следующими формулами для скалярных произведений диад

$$q \cdot (a \wedge b) = q \cdot (ab - ba) = (q \cdot a)b - (q \cdot b)a = -(a \wedge b) \cdot q = -(ab - ba) \cdot q = -a(b \cdot q) + b(a \cdot q),,$$

$$q \cdot (* (e^0 \wedge a)) = -* (e^0 \wedge a) \cdot q = \mathbf{q} \times \mathbf{a},$$

получим для соответствующих дивергенций поля E :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (e^0 \wedge E) &= i \int \exp(iqx) q \cdot (e^0 \wedge e^j) E_j(q) dq = i \int \exp(iqx) q \cdot (e^0 \wedge E(q)) dq = \\ &= -i \int \exp(iqx) (e^0 \wedge E(q)) \cdot q dq = -i \int \exp(iqx) (e^0 (E(q) \cdot q) - E(q) (e^0 \cdot q)) dq \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (* (e^0 \wedge E)) &= i \int \exp(iqx) q \cdot (* (e^0 \wedge e^j)) E_j(q) dq = i \int \exp(iqx) q \cdot (* (e^0 \wedge E(q))) dq = \\ &= -i \int \exp(iqx) (* (e^0 \wedge E(q))) \cdot q dq = i \int \exp(iqx) (\mathbf{q} \times \mathbf{E}(q)) dq \end{aligned}$$

и аналогично для дивергенций поля H . Тогда первая и вторая пары уравнений Максвелла для пространственных и временных Фурье-компонент полей и источника приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} \times \mathbf{E}(q) - q_0 H(q) + (q \cdot H(q)) e^0 &= 0 \\ q_0 E(q) - (q \cdot E(q)) e^0 + \mathbf{q} \times \mathbf{H}(q) &= -4\pi (J_0(q) e^0 + \mathbf{J}(q)) \end{aligned} \quad (23)$$

Разделим эти уравнения на временную и пространственную части. В итоге первая и вторая пары уравнений Максвелла для временной части образуют систему

$$\begin{aligned} q \cdot H(q) &= q_0 H^0 - \mathbf{q} \cdot \mathbf{H} = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{H} = 0 \\ -q \cdot E(q) &= -q_0 E^0 + \mathbf{q} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{E} = -4\pi J_0(q) \end{aligned} \quad (24)$$

Аналогично для пространственной части имеем:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} \times \mathbf{E}(q) - q_0 \mathbf{H}(q) &= 0 \\ q_0 \mathbf{E}(q) + \mathbf{q} \times \mathbf{H}(q) &= -4\pi \mathbf{J}(q) \end{aligned} \quad (25)$$

Решение систем (24) и (25) для пространственных Фурье-образов полей находится непосредственно и имеет следующий компактный вид:

$$\mathbf{E}(q) = -4\pi \frac{q_0 \mathbf{J}(q) - J_0(q) \mathbf{q}}{q_0^2 - \mathbf{q}^2} = -4\pi \frac{q_0 \mathbf{J}(q) - J_0(q) \mathbf{q}}{q^2}, \quad (26)$$

$$\mathbf{H}(q) = \frac{\mathbf{q} \times \mathbf{E}(q)}{q_0}. \quad (27)$$

Эти же решения в четырехмерном виде отражают ковариантный характер связи полей и их источника:

$$E(q) = -4\pi \frac{e^0 \cdot (q \wedge J(q))}{q^2}. \quad (28)$$

$$H(q) = \frac{4\pi}{q^2} (* (e^0 \wedge q)) \cdot J. \quad (29)$$

Таким образом, мы нашли решение общей системы уравнений Максвелла (13), (14) для полей источников в обратном пространстве. В рамках программы нахождения функций Грина это промежуточный результат, однако, он имеет самостоятельное (и, возможно, более важное) значение. В самом деле, простая связь между полями и источником позволяет непосредственно определять Фурье-образы полей по известному распределению 4-тока в обратном пространстве. Такая информация часто оказывается основной в задачах, например, 0 спектрального распределения полей. Если же требуется определить поле источника в прямом пространстве, то, очевидно, необходимо найти E и H с помощью преобразования Фурье в формулах (26) и (27) (или (28) и (29)).

Отметим, что Фурье-образ тока не может быть выбран произвольно, а должен быть ортогонален 4-вектору q . Действительно, скалярно умножая второе уравнение (23) на q , получим

$$q_0(q \cdot E(q)) - (q \cdot E(q))q_0 = 0 = -4\pi(q \cdot J(q)).$$

Следовательно, должно выполняться условие:

$$(q \cdot J(q)) = q_0 J_0 - \mathbf{q} \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (30)$$

Можно непосредственно убедиться в справедливости этого условия для электрического вектора (26):

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}(q) = -4\pi \frac{q_0(\mathbf{q} \cdot \mathbf{J}(q)) - J_0(q)\mathbf{q}^2}{q^2} = -4\pi \frac{q_0(q_0 J_0(q)) - J_0(q)\mathbf{q}^2}{q^2} = -4\pi J_0(q)$$

Условие ортогональности (30) не случайно, а является прямым следствием второй теоремы Нётер [2]. В данном случае из этой теоремы следует, что если действие для электромагнитного поля не меняется относительно локальных калибровочных преобразований 4-потенциала $A'_j = A_j + \partial_j \phi$, не затрагивающих метрики, то это приводит к закону сохранения 4-тока в виде равенства нулю 4-дивергенции $\nabla \cdot J = 0$, откуда для Фурье-компоненты $J(q)$ следует условие (30). Если ток возникает при варьировании некоторого калибровочно инвариантного действия для полей заряженной материи, то сохранение тока будет выполняться автоматически в силу второй теоремы Нётер. Если же ток вводится в уравнения Максвелла «руками», то условие (30) необходимо для самосогласованности уравнений [2]. Это обстоятельство может приобретать важное значение для задач рассеяния, в которых обратное действие среды на поле может формально интерпретироваться как действие некоторых фиктивных «источников».

Подчеркнем, что преобразования Фурье проводятся по всему пространству-времени, и поэтому формулы (26) и (27) применимы для решения нестационарных задач.

Теперь в рамках реализации основной программы построим тензоры Грина на основании полученных решений (28) и (29).

Построение тензоров Грина для электрического и магнитного полей

Формулы (28) и (29) содержат в неявном виде тензоры Грина для электрического и магнитного полей в q -представлении. Для того чтобы выделить тензоры Грина, необходимо факторизовать уравнение (28) таким образом, чтобы поле $E(q)$ представлялось в виде скалярного произведения тензора Грина на вектор $J(q)$. Для этого проведем следующее преобразование:

$$\begin{aligned} e^0 \cdot (q \wedge J(q)) &= e^0 \cdot (qJ(q) - J(q)q) = (e^0 \cdot q)J(q) - (e^0 \cdot J(q))q = \\ &= (e^0 \cdot q)J(q) - (qe^0) \cdot J(q) = ((e^0 \cdot q)I - (qe^0)) \cdot J(q) \end{aligned}$$

Тогда уравнение (28) для электрического 4-вектора записывается в следующем факторизованном виде:

$$E(q) = -4\pi \frac{((e^0 \cdot q)I - (qe^0)) \cdot J(q)}{q^2} = G_E(q) \cdot J(q). \quad (31)$$

Теперь на основании (31) и (29) можно получить матричные представления соответствующих тензоров Грина для электрического $G_E(q)$ и магнитного $G_H(q)$ полей в базисе e^i :

$$G_E(q) = -\frac{4\pi}{q^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ q_1 & q_0 & & \\ q_2 & & q_0 & \\ q_3 & & & q_0 \end{pmatrix}, \quad (32)$$

$$G_H(q) = \frac{4\pi}{q^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -q_3 & q_2 \\ 0 & q_3 & 0 & -q_1 \\ 0 & -q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (33)$$

Тензоры Грина $G_E(x)$ и $G_H(x)$ получаются из (32) и (33) с помощью преобразования Фурье:

$$G_E(x) = \int \exp(iqx) G_E(q) dq, \quad (34)$$

$$G_H(x) = \int \exp(iqx) G_H(q) dq. \quad (35)$$

Поля $E(x)$ и $H(x)$ находятся из (31) и (29) на основании известной теоремы о свертке:

$$G(q) \cdot J(q) = F[G(x) * J(x)]. \quad (36)$$

Расчёт интегралов

Для определения тензоров Грина $G_E(x)$ и $G_H(x)$ необходимо, согласно (34) и (35), вычислить интегралы вида

$$\int \frac{q_j}{q_0^2 - \mathbf{q}^2} \exp(iqx) dq. \quad (37)$$

по всему обратному пространству-времени. Интегралы вида (37) аналогичны хорошо известным функциям Грина в квантовой теории поля [3], и процедура их расчета представляет лишь технический интерес. Поэтому мы не будем воспроизводить их полный вывод, а лишь кратко упомянем основные этапы расчета. Интегрирование по q_0 в (37) проводится с помощью вычетов в двух полюсах, расположенных на действительной оси в точках $q_0 = \pm|\mathbf{q}|$. При этом, исходя из физического требования причинности, контур интегрирования замыкается в нижней полуплоскости. Интегрирование по \mathbf{q} проводится в сферических координатах. Для компонент $q_{1,2}$ интеграл (37) оказывается равным нулю. Остальные два интеграла имеют вид:

$$\int \frac{q_0}{q_0^2 - \mathbf{q}^2} \exp(iqx) dq = \frac{i4\pi^3}{r} \theta(x_0) \delta'(r - x_0), \quad (38)$$

$$\int \frac{q_3}{q_0^2 - \mathbf{q}^2} \exp(iqx) dq = -i4\pi^3 \theta(x_0) \left(\frac{1}{r^2} \delta(r - x_0) - \frac{1}{r} \delta'(r - x_0) \right), \quad (39)$$

где $r = |\mathbf{x}|$.

Как видно, интеграл (39) состоит из двух членов, убывающих на бесконечности соответственно как r^{-2} и как r^{-1} . Обычно, исходя из условия наблюдения излучения или рассеяния вдали от источника, учитываются только члены, пропорциональные r^{-1} . Если рассматриваются стационарные задачи, то в зависимости от контекста это называется излучением зарядов в волновой зоне, кинематической дифракцией рентгеновских лучей или дифракцией Фраунгофера в оптике.

Обратим внимание на то, что, согласно (38) и (39), в компоненты тензоров Грина $G_E(x)$ и $G_H(x)$ входят производные дельта-функций. Это приводит к тому, что согласно правилу действия обобщенной функции на основную функцию (носитель)

$$\theta(x) \cdot \delta'(b - x) * f(x) = \theta(b) \cdot \frac{\partial f(x - b)}{\partial x}$$

в соответствующей свертке будет присутствовать производная по времени от 4-тока. Если речь идет о движении зарядов с заданными скоростями, то это будет означать, что излучение в волновой зоне возможно лишь при наличии ускорения, в полном соответствии с результатом классической электродинамики.

Расчет свертки интегралов (38) и (39) с 4-током в общем случае можно провести по временной переменной x_0 . Результат имеет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\theta(x_0)}{|\mathbf{x}|} \delta'(|\mathbf{x}| - x_0) * J(x) = \\ & = \int \frac{\theta(x_0 - x'_0)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \cdot \delta'(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| - (x_0 - x'_0)) \cdot J(x_0, \mathbf{x}') dx'_0 d\mathbf{x}' = \\ & = \int \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \frac{\partial}{\partial x_0} J(x_0 - |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|, \mathbf{x}') d\mathbf{x}', \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\theta(x_0)}{|\mathbf{x}|^2} \delta(|\mathbf{x}| - x_0) * J(x) = \\ & = \int \frac{\theta(x_0 - x'_0)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^2} \delta(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\| - x_0 + x'_0) \cdot J(x'_0, \mathbf{x}') dx'_0 d\mathbf{x}' = \\ & = \int \frac{\theta(\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|)}{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|^2} \cdot J(x_0 - \|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|, \mathbf{x}') d\mathbf{x}'. \end{aligned} \quad (41)$$

Дальнейшее интегрирование в (40), (41) возможно лишь при задании конкретного вида распределения 4-тока в пространстве-времени.

Формулы (40), (41) позволяют сформулировать для электромагнитного поля известный в теории распространения волн принцип суперпозиции в следующем общем виде. Поле, наблюдаемое в точке $x = (x_0, \mathbf{x})$ пространства-времени есть суперпозиция элементарных возмущений (полей), которые успевают со скоростью света дойти от источника до точки наблюдения (запаздывание). Источниками полей являются 4-токи (движение зарядов по мировой линии в пространстве-времени), а также производные 4-токов по времени (ускоренное движение зарядов по мировой линии).

Заключение

В работе электромагнитное поле рассмотрено как единый объект, описываемый полной системой уравнений Максвелла. Применение геометрического формализма позволяет не только релятивистски ковариантно описывать поле и источники, но и представлять процессы рассеяния и излучения в рамках единого подхода. Для решения этой задачи построены тензоры Грина электрического и магнитного полей. Такое построение оказалось возможным при рассмотрении уравнений Максвелла в обратном пространстве. Важно при этом, что решение задачи определения поля источников осуществляется непосредственно, минуя обращение к потенциалам, которое неизбежно порождает проблему калибровки.

Необходимо отметить, что полученные в работе соотношения для Фурье-компонент поля источников являются не только промежуточным результатом для построения тензоров Грина, а представляют самостоятельный интерес (возможно, даже больший, нежели тензоры Грина) по следующим причинам.

Во-первых, они значительно более компактны по сравнению с тензорами Грина и позволяют непосредственно определять Фурье-образы полей по заданным Фурье-образам тока, как в трехмерном, так и в четырехмерном виде.

Во-вторых, они могут непосредственно применяться для решения задач излучения и рассеяния, связанных с применением обратного пространства. К таковым можно отнести, например, задачи определения спектрального состава излучения или рассеяния рентгеновских лучей в конденсированных средах.

В-третьих, даже если нас интересует распределение поля в реальном пространстве-времени, его можно получить путем Фурье-преобразования формул (28) и (29). Такая процедура хорошо известна, и ее существенной особенностью является требования соблюдения принципа причинности, при выполнении которого путем соответствующего выбора контура интегрирования автоматически обеспечивается условие запаздывания. При этом отпадает вынужденная необходимость разделения поля излучения на ближнюю и волновую зоны, которая существует в методе тензоров Грина.

Это порождает надежду нахождения решения таких задач, которые не поддаются решению с помощью тензоров Грина. Напомним, что традиционный подход на основе запаздывающих потенциалов позволяет найти полное решение только одной задачи – излучение движущегося по заданной траектории точечного заряда (потенциалы Лиенара-Вихерта).

Поскольку полученные решения для Фурье-образов полей излучения учитывают временную динамику, то это позволяет корректно ставить и анализировать нестационарные задачи. В задачах излучения возможна, например, следующая постановка (своеобразная «задача Коши»). В заданный начальный момент времени «включается» заряд или начинается его движение. Требуется найти соответствующее поле излучения на заданном расстоянии от источника. В задачах рассеяния можно рассмотреть следующую картину. В начальный момент времени на конденсированную среду с заданными характеристиками (они могут учитывать пространственную и временную дисперсию) извне падает излучение. Требуется определить пространственно-временную реакцию среды на это возмущение. Предварительный анализ уравнений (28) и (29) показывает, что такие постановки задач вполне реализуемы. Однако подробное рассмотрение этих вопросов остается за рамками настоящей работы и является предметом дальнейших исследований.

Литература

1. Дубровин Б.А. , Новиков С.П. , Фоменко А.Т. Современная геометрия. – М.: Наука, 1986. – 760 с.
2. Катанаев М.Н. Геометрические методы в математической физике. arXiv:1311.0733v3 [math-ph] 20. – Nov 2016. – 1588 с.
3. Ахиезер А.И. , Берестецкий Б.Б. Квантовая электродинамика. – М.: Наука, 1969. – 624 с.

УДК 541.64**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА
КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА****Малкандуев Ю.А.*****Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия***

Рассмотрен процесс получения четвертичной аммониевой соли и теоретические основы полимеризации мономера. Исследована кинетика полимеризации диметилдиаллиламмонийхлорида на начальном кинетическом участке, в концентрированных водных растворах и при глубоких степенях превращения при варьировании температуры, исходной концентрации мономера и инициатора.

В настоящее время синтетические полиэлектролиты приобретают все большее значение в науке, технике, медицине и сельском хозяйстве. Они используются в качестве флокулянтов в химической и нефтехимической промышленности, для очистки промышленных оборотных и сточных вод, сахара, ультрафильтрации ферментов, для осаждения полимерных латексов, стабилизации взвесей и пищевых жидкостей и для многих других целей. Поэтому понятен интерес исследователей к проблеме регулируемого синтеза подобных полимерных катионных полиэлектролитов. Актуальным является разработка путей направленного синтеза полиэлектролитов (гомополимеров и сополимеров) ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов (ДАДААГ) заданного химического состава, строения и молекулярных масс. Это в свою очередь стимулирует исследования в области синтеза катионных полимеров как традиционными способами, так и новыми [1, 2].

Один из традиционных способов получения полиэлектролитов – радикальная полимеризация и сополимеризация ионогенных мономеров, в частности, диаллиловых мономеров. В результате систематических количественных исследований радикальной полимеризации широкого круга ионогенных виниловых мономеров было показано, что особенности этих процессов часто не укладываются в рамки классического описания «обычных» радикальных реакций [3]. Обнаружен целый ряд специфических особенностей этих процессов. Учет и целенаправленное использование обнаруженных особенностей открывает дополнительные возможности для управления синтезом соответствующих полиэлектролитов.

Как известно, основной особенностью реакций радикальной полимеризации ионогенных мономеров аллилового ряда является протекание актов деградиционной передачи цепи (ДЦП), что обусловлено химической природой аллиловых мономеров, содержащих в своем составе подвижный «аллильный» атом водорода. Следствием этого является целый комплекс кинетических особенностей при полимеризации указанных мономеров, а также существенные ограничения на пути получения высокомолекулярных продуктов в результате соответствующих полимеризационных процессов. Преодоление этих ограничений отчасти возможно путем использования комплексообразователей [4] но при этом, естественно, неизбежны препаративные, а в случае больших объемов производства – технологические затруднения.

В отличие от мономеров, содержащих одну аллильную группу в молекуле, некоторые диаллиловые мономеры способны полимеризоваться по радикальному механизму с образованием циклолинейных полимеров относительно высокой молекулярной массы [5–7].

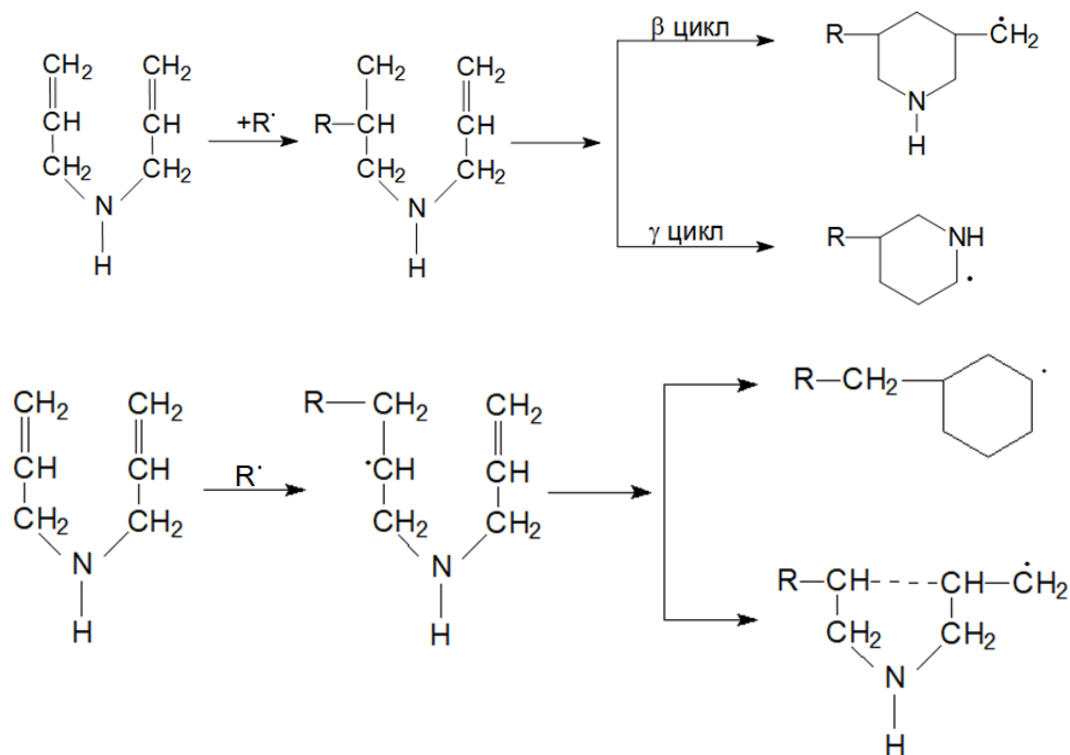
К числу таковых принадлежат мономеры ряда ДАДААГ. При их радикальной полимеризации образуются поликатионы циклолинейного строения с молекулярными массами, значительно более высокими по сравнению с продуктами полимеризации аналогичных моноаллиловых мономеров [8–10].

В настоящем обзоре суммированы результаты исследований последних лет по кинетике и механизму процессов радикальной полимеризации указанных мономеров, которые послужили основой для разработки научных (в том числе кинетических) основ этих реакций.

Из истории вопроса

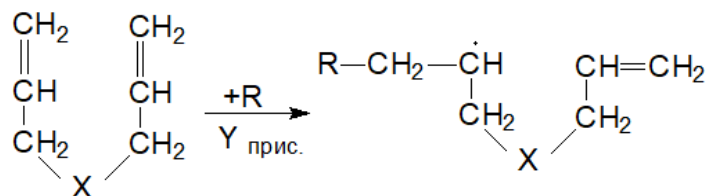
Полимеризация мономерных диаллильных четвертичных солей, в отличие от случаев полимеризации виниловых и моноаллиловых мономеров, характеризуется образованием полимеров циклолинейной структуры.

Впервые на факт протекания реакции циклополимеризации указал Батлер при исследовании полимеризации целого ряда симметричных несопряженных 1,6-диенов. Циклополимеризацию диаллиламинов он представил в следующем виде [11–13].

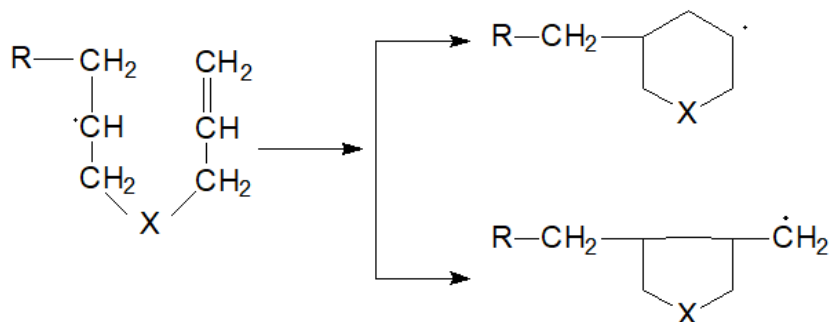


Указанные реакции явились впоследствии предметом изучения в целом ряде работ [14–24]. К настоящему времени можно считать установленным, что рост цепи в этих случаях состоит из двух последовательных стадий:

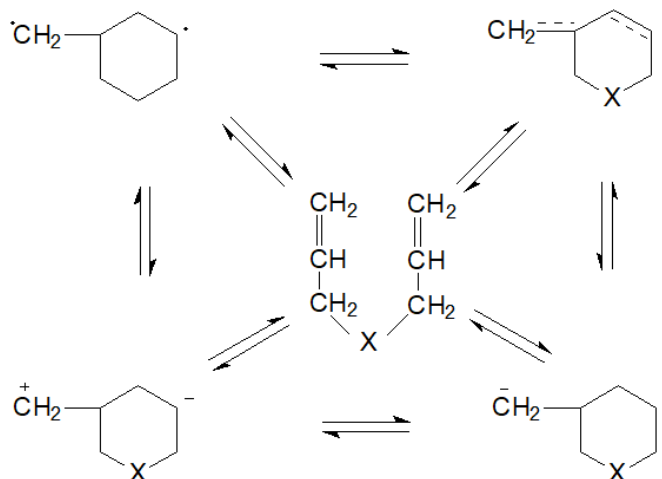
1. Межмолекулярное взаимодействие – присоединение радикала к первой двойной связи в молекуле мономера с образованием внутреннего радикала.



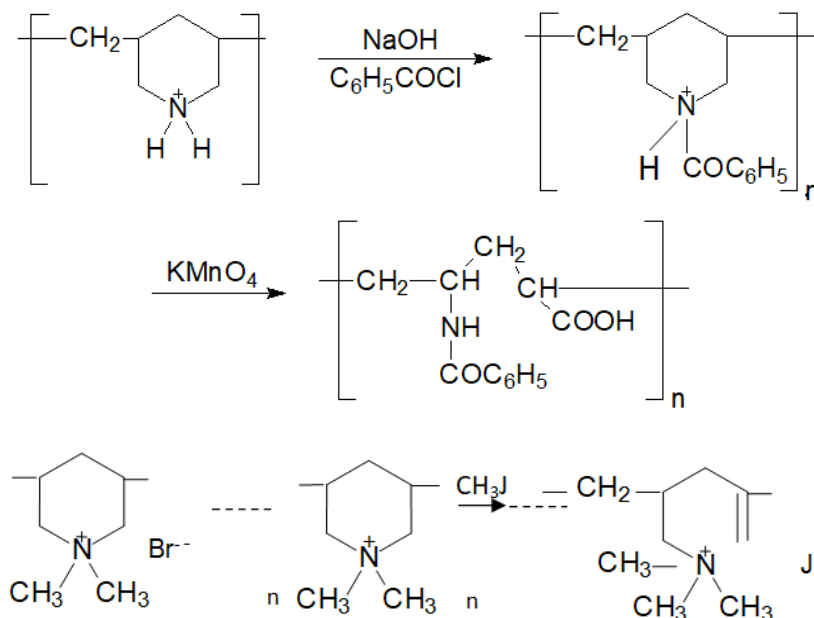
2. Реакция внутримолекулярного роста – циклизация.



Склонность указанных мономеров диаллильной природы к циклополимеризации Батлер объясняет тем, что акты внутримолекулярного роста цепей протекают с меньшими затратами энергии, и это обусловлено электронным взаимодействием между двумя двойными связями молекулы мономера:



Батлер [11] исследовал также физико-химическими методами (ИК-спектроскопией, потенциометрическим титрованием) продукты деструкции полидиаллиламмонийбромида и полидиаллилдиметиламмонийбромида, протекающей данным образом:



и пришел к выводу, что полидиаллиламмонийбромид и полидиметилдиаллиламмонийбромид образуют при деструкции такие же продукты, как и при расщеплении шестичленных колец пиперидинийбромида.

Позднее, однако используя методы ЯМР- и ИК-спектроскопии, показал преобладающее образование циклополимеров с пятичленными циклами в полимерной цепи [24]. Образование пятичленных структур было показано также в работе Соломона [25].

Возможные способы присоединения радикалов к двойной связи мономера при циклолинейном росте цепи рассматривались также в работах [25–26]. Был сделан вывод о возможности образования в рассматриваемых реакциях как пяти – так и шестичленных циклов. Так, было указано, что в случае полимеризации 1,6-диенов когда атом углерода, несущий неспаренный электрон имеет два электроноакцепторных заместителя, например, CN - и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ – наблюдается образование шестичленных колец в актах внутримолекулярного роста цепи. Если же заместителем у атома углерода, несущего свободный электрон является только одна из этих групп, то предпочтительным является образование пятичленных колец (табл. 1):

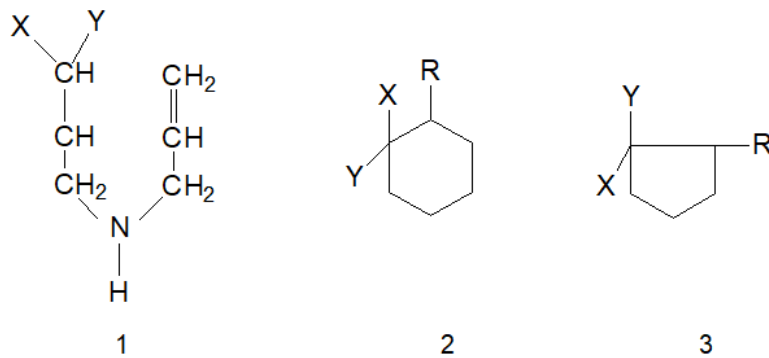


Таблица 1

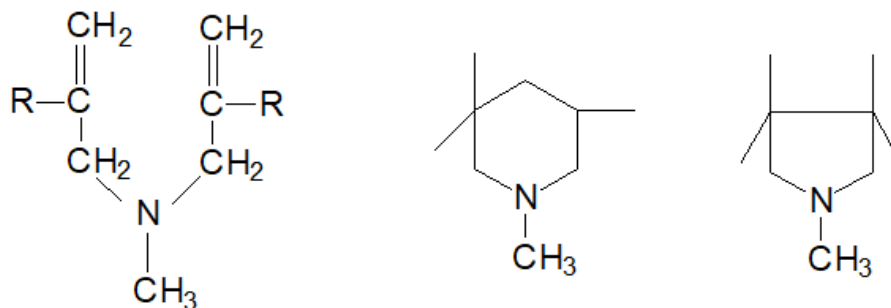
X	Y	R	Структура в %	
			2	3
CN	CO ₂ Et	H	86	16
CN	CO ₂ Et	CH ₂	100	0
CN	CN	CH ₃	100	0
H	CN	CH ₃	0	100
H	CO ₂ Et	CH ₃	0	100

То есть, размер цикла, образующегося в акте внутримолекулярной циклизации не зависит от того, является ли заместителем метильная группа или атом водорода.

Исследована роль природы N-алкильных заместителей в формировании циклолинейной структуры. Во многих работах [исследовали взаимодействие ряда радикалов (OH·, NH₂·, C₂H₅·) с диаллиламином, диаллиловым эфиром и некоторыми другими соединениями диаллильной природы в водных растворах.

Методом ЭПР было показано, что эти радикалы присоединяются к одной из двойных связей молекулы диолефина, а затем происходит акт внутримолекулярного присоединения – циклизация с образованием преимущественно пятичленных циклов (циклических радикалов).

Найдено, также, что при взаимодействии указанных радикалов с N,N-диметилаллиламином наблюдается преимущественное образование шестичленных циклов. То есть, подобное явление следовало бы объяснять стерическим влиянием заместителей у двойных связей мономера:



R = H	–	> 90 %
R = CH ₃	40	60 %
R = Et	60	40 %

Изучали акт циклизации N,N-диаллиламинов, замещенных в α -положении, методом ЯМР-спектроскопии, были получены аналогичные результаты, т.е. было показано преимущественное образование при росте цепи шестичленных циклов. Оценка структуры полимеров была дана также исходя из квантово-механических расчетов.

Существенно отметить, что расчеты энергии конформационного состояния модельного соединения, замещенного гексана, а также исходя из распределения электронной плотности на атомах углерода показали, что энергетически более выгодно образование пятичленных циклических структур [32].

Вместе с тем несмотря на то, что к этому времени было получено достаточно большое число полимеров с циклолинейной структурой, размер циклов был достоверно установлен только для некоторых из них. И в большинстве случаев до самого последнего времени не были получены однозначные доказательства структуры полимеров. Для этого, понятного в каждом отдельном случае, кроме прецизионного метода исследования структуры, необходимо также сравнение их звеньев данного полимера с мономерным аналогом, а приготовление пятичленных мономерных аналогов достаточно сложная задача.

Что же касается идентификации остаточных двойных связей в полимере, то прецизионное определение остаточной ненасыщенности с помощью имеющихся в то время методов было затруднено. Основные сложности были связаны с нахождением способа выделения полимера, свободного от мономера, в силу высокой гидрофильности как мономера, так и полимера.

В дальнейшем эти исследования были продолжены чему, во многом способствовали совершенствование физико-химических методов исследований.

Было показано методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии, что при радикальной полимеризации диаллилфталата образуются полимеры, макромолекулы которых состоят исключительно из 11-членных колец хотя в данном случае следовало ожидать образование 10-членных колец в результате присоединения «голова к голове» внутримолекулярного радикала. Десятичленные циклы по указанному механизму образуются при полимеризации 1,2-диаллилциклогександикарбоксилата и диаллилсукцината (рассматриваются цис-изомеры).

В последующем появился ряд работ, посвященных циклополимеризации и сополимеризации ряда диаллиловых соединений. Ранее было сделано предположение о том, что циклизация при взаимодействии двух аллиловых групп с образованием 10- или 11-членного кольца менее вероятна вследствие конформационных факторов, например, внутреннего пространственного заполнения, препятствующего замыканию циклов.

Изучали полимеризацию диаллилосалата, диаллилсукцината и диаллилфталата, инициированную органическими перекисями.

Показано, что, как и следовало ожидать, степень полимеризации уменьшается с увеличением температуры, при этом зависимость P от конверсии уменьшается в то же время остаточная ненасыщенность увеличивается с ростом температуры. Найдено, что ростом температуры увеличивается скорость выделения CO_2 при полимеризации указанных мономеров, при чем, при увеличении концентрации инициатора в условиях полимеризации увеличивается скорость выделения CO_2 . Авторы указанной работы предполагают, что нециклический растущий радикал способен перегруппировываться с образованием аллильного радикала, в результате этого выделяется CO_2 и образуются макромолекулы с концевыми двойными связями. Показано также, что скорость выделения CO_2 возрастает симбатно с увеличением скорости расходования аллильных групп при полимеризации в массе при постоянной температуре.

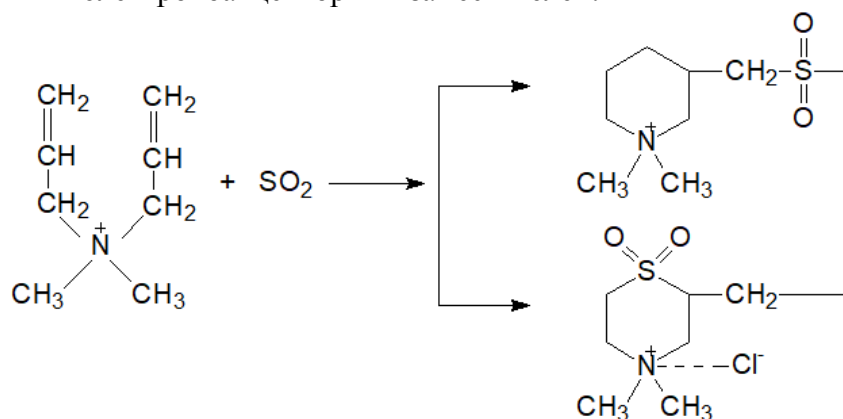
Радикальная полимеризация некоторых диаллиловых мономеров: диаллилсукцината, диаллилмалеината и диаллилтартрата была исследована и изучена роль ОН- групп в молекуле мономера на скорость полимеризации указанных мономеров. Показано, что скорость полимеризации увеличивается с возрастанием числа гидроксильных групп в мономерном звене и изменяется по следующему ряду: диаллилсукцинат, диаллилмалеинат, диаллилтарtrat. Изучена полимеризация диаллилтартрата в различных растворителях при температуре 60°C . Показано, что скорость реакции увеличивается с возрастанием полярности растворителя по ряду: бензол, этанол, метанол, дипропилтарtrat. Полученные результаты обсуждаются с учетом возможности образования межмолекулярных водородных связей с участием ОН-групп.

Исследовано влияние природы диаллильного мономера в ряду диаллилтарtrat, диаллилсукцинат, диаллилфталат на направление реакции сополимеризации этих мономеров с моновиниловыми мономерами.

Было установлено, что при сополимеризации диаллилфталата с моновиниловыми мономерами константа скорости элементарной реакции присоединения циклического радикала к виниловому мономеру меньше соответствующей константы в случае нециклического радикала, что авторы объясняют стерическими факторами. Исследовали также влияние на отношение констант скоростей реакции меж- и внутримолекулярного роста остаточной ненасыщенности.

Показано, что при сополимеризации диаллиламмонийгалогенидов с двуокисью серы образуются водорастворимые катионные полисульфоны по схеме. Однако убедительных доказательств наличия именно шестичленной структуры в макромолекулах этого сополимера приведено не было.

Мацюян с сотрудниками [6, 41] изучали способность N-замещенных третичных диаллиламинов и диаллиламинов к образованию циклолинейных полимеров при полимеризации в зависимости от природы N-алкильного заместителя. Были рассмотрены также реакции полимеризации некоторых диаллильных четвертичных аммониевых солей. Авторы указанных работ сделали вывод о том, что введение в молекулу диаллиламина N-алкильных заместителей, содержащих электроноакцепторные группы, (N-замещенные диаллиламины) стимулирует способность этих мономеров полимеризации в присутствии свободнорадикальных инициаторов. Указанные авторы сделали затем весьма спорный вывод о том, что способность рассматриваемых мономеров полимеризоваться объясняется активацией двойной связи, т.е. перераспределением электронной плотности на двойных связях при введении в молекулу мономера N-алкильных электроноакцепторных заместителей:



В то же время можно предположить, что электроноакцепторные заместители у атома азота в молекуле указанных мономеров способны оказывать определенное влияние на соседние с ним СН-группы, в частности, на прочность С-Н связи и, следовательно, могут в принципе оказывать влияние на величину константы передачи цепи на мономер, но вместе с тем, вряд ли должны ощутимо влиять на распределение электронной плотности на двойных связях.

При изучении полимеризации стирола в присутствии добавок N-ацилпроизводных аллиламинов было найдено, что константа передачи цепи на мономер уменьшается с ростом электроноакцепторных свойств N-алкильного заместителя у атома азота. Квантово-механические расчеты показали, что при этом происходит уменьшение π -электронной плотности на атоме азота и в то же время электронная плотность на двойной связи не изменяется.

Обсуждая вопрос о циклолинейности полимеров диаллильных четвертичных солей важно отметить, что в 1976 году появилась работа [27] по исследованию структуры полимеров, полученных радикальной полимеризацией N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид (ДАДМАХ), где было показано с помощью метода ^{13}C ЯМР-спектроскопии, что полиДАДМАХ полученный реакцией полимеризации в водных растворах при исходной концентрации мономера 60 вес. % в условиях глубокой конверсии при 60 °С, содержит в основном, пятичленные циклы, причем в конфигурации 3,4-цис.

И как будет показано далее проведенные исследования структуры синтезированных полимеров методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии показали, что на структуру полимеров, полученных радикальной полимеризацией мономеров рассматриваемой природы (в условиях малой конверсии мономера в полимер) не оказывает существенного влияния ни химическая природа, ни исходная концентрация мономера, ни природа использовавшегося растворителя. Во всех случаях образуются полимеры, макромолекулы которых содержат исключительно пятичленные циклы в циклолинейной цепи.

Необходимо отметить также, что отсутствие до последнего времени систематических работ по кинетике полимеризационных процессов с участием диаллиловых четвертичных мономерных солей в существенной мере ограничивало возможность установления механизмов осуществления элементарных стадий полимеризационных процессов и естественно возможность предсказуемо их регулировать.

Ниже будут изложены основные результаты работы по кинетике и механизму рассматриваемых процессов.

Кинетика полимеризации в разбавленных растворах мономера

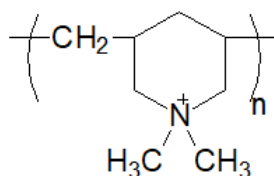
В последние годы XX века Д.А. Топчиев, В.А. Кабанов и их сотрудники в ИНХС РАН, а также ряд исследователей за рубежом впервые обратились к подробному изучению кинетики и механизма радикальной полимеризации ДАДААГ с целью разработки процессов направленного синтеза соответствующих полимеров и, прежде всего, наиболее важного и доступного из них ДАДМАХ.

До начала исследований, проведенных в ИНХС РАН, количественная информация о кинетике и детальном механизме полимеризации ДАДААГ в литературе, как уже отмечалось выше, практически отсутствовала.

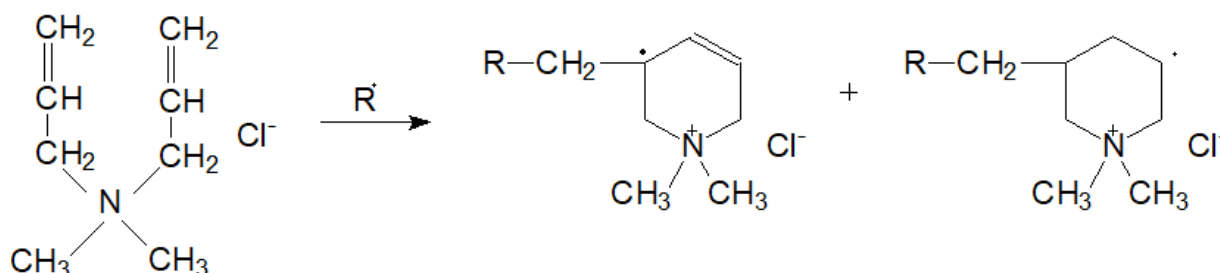
Ключевым моментом в установлении механизма исследуемых полимеризационных процессов, включая естественно, механизмы элементарных стадий является не только прецизионное установление циклической структуры образовавшихся полимеров (де-факто), но и вопрос о генезисе этой структуры т.е. особенностях и закономерностях ее формирования.

Эти вопросы, по понятным причинам должны быть тесно связаны и с особенностями кинетики подобных процессов. Поэтому перед изложением массива кинетических данных и их анализа, необходимо кратко вернуться к вопросу о циклолинейном строении поличетвертичных солей диаллилового ряда и, конечно, первого представителя этого ряда – поли-ДАДМАХ.

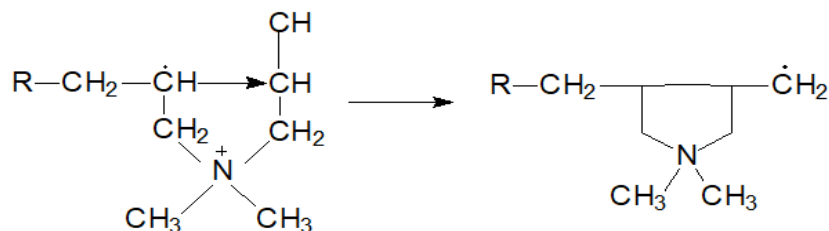
В первых работах, как и для многих аллильных соединений, как отмечалось выше, продукту полимеризации ДАДМАХ априори приписывали структуру звена:



образующуюся в результате чередования элементарных актов меж- и внутримолекулярного роста цепи:



Такое предположение выглядело совершенно естественным, так как радикал, образующийся в результате внутримолекулярного элементарного акта, изображенного на приведенной схеме, более стабилен, нежели радикал, образующийся при другом мыслимом способе внутримолекулярной атаки двойной связи:



Однако много лет спустя методом ЯМР ^{13}C было показано, что на самом деле в акте внутримолекулярного роста цепи все же реализуется схема (III) т.е. происходит образование пятичленных циклических структур в циклолинейных цепях ПДМДААГ [27]. В рамках теории идеальной радикальной реакционной способности этот факт следует рассматривать как аномалию. Авторы работ [28–29] и их сотрудники методом спектроскопии ЯМР ^{13}C изучали строение целого ряда поличетвертичных солей из семейства ПДАДМАХ. Они показали, что во всех случаях (для всех синтезированных поличетвертичных солей) образующиеся при полимеризации макромолекулы независимо от исходной концентрации мономера, природы N-алкильного заместителя и противоиона или природы растворителя содержат практически только пятичленные циклические фрагменты в циклолинейных цепях (табл. 2) [28].

Таблица 2

Химические сдвиги ^{13}C
полидиалкилдиаллиламмониевых солей модельных соединений

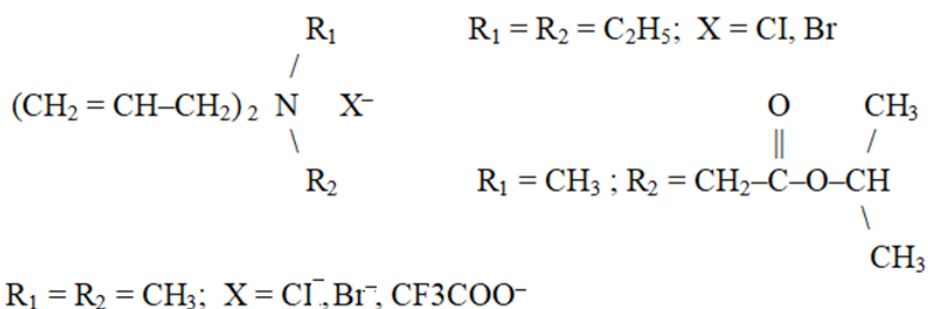
Модельные соединения* (мономеры)	Атом углерода	λ_c , цис.	М.д. транс
	4	40,3	37,2
	3,5	23,5	26,3
	2,6	70,4	70,1
	CH_3	20,2	20,9
	+ N- CH_3	51,1 59,3	57,3
	2,5	73,9	75,0
	3,4	34,9	41,1
	CH_3	14,6 55,1	16,6
	2,5	71,2	71,7
	3,4	39,6	44,0
	CH_2	27,1 55,1	31,1
Полимеры**			
	2,5	66,8	67,8
		39,1	43,6
	3,4	38,6	43,6
	CH_2	27,1	30,0 29,0
X=Cl, Br, BF_4	N- CH_2	58,3	53,4

* Сдвиги ^{13}C определены относительно диаксана как внутреннего стандарта.

** Определены относительно CH_3OD как внешнего стандарта по формуле $\delta_{\text{CH}_3\text{OD}} = \delta_{\text{ТМС}} + 49,5$ м.д.

Остается допустить, что причина наблюдаемой аномалии по мнению авторов, состоит в том, что элементарный акт (III) стерически значительно более выгоден по сравнению с элементарным актом (II).

Для проведения систематических кинетических исследований был синтезирован представительный ряд ДАДААГ и определены условия, в которых их радикальная полимеризация:



протекает с заметными скоростями (табл. 3). Полимеризацию, как правило, инициировали термораспадом ПСА или ДАК. Показана возможность эффективного фотоиницирования. Кинетику полимеризации в водных, метанольных и водно-метанольных растворах мономерных четвертичных солей ($[\text{M}] = 0,1-5,0$ моль/л) измеряли дилатометрическим методом (обычная и ртутная дилатометрия) при $50-75$ °С, а также денситометрическим методом при 35 °С [28–29].

Таблица 3

Влияние природы мономера на начальную скорость полимеризации
($[\text{ПСА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60 °С, водные растворы)

Мономер	V (моль/л с) при исходной концентрации мономеров (моль/л.)		
	1,0	2,0	3,0
ДМДААБФ	–	$1,5 \cdot 10^{-4}$	–
ДАДМАХ	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
ДЭДААХ	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
ДМДААТФА	–	$6,6 \cdot 10^{-5}$	–
ДМДААБ	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	–
ДЭДААБ**	$1,1 \cdot 10^{-6}$	–	–
ДААМИИХ	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$

* БФ = BF_4 ; ТФА = CF_3COO ; Б = Br; ** ПСА = $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Изучение начальной стадии полимеризации при значениях конверсии мономера в полимер, не превышающих 3–5 %, показало, что во всех случаях (даже при достаточно высокой исходной концентрации мономера: $[\text{M}] = 5,0$ моль/л) реакция протекает гомогенно и полностью ингибируется эффективными ингибиторами – стабильными иминоксильными радикалами. Спонтанной полимеризации в отсутствие радикального инициатора в условиях опытов не наблюдали.

Было найдено, что скорость полимеризации ДАДААГ в широком интервале концентраций мономеров характеризуется половинным порядком по концентрации радикальных инициаторов ПСА и ДАК = $1 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Половинный порядок по концентрации инициатора свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей и определенно указывает на отсутствие в данном случае существенного вклада деградиционной передачи цепи на мономер. Последнее отличает этот процесс от полимеризации моноаллиловых мономеров, для которых порядок скорости по инициатору близок именно к первому именно вследствие гибели кинетических цепей по механизму ДЦП.

Зависимости начальной скорости полимеризации ДАДМАХ и ДИМХ от концентрации мономеров оказались существенно нелинейны. Реакция характеризуется переменным порядком по мономеру, превышающим первый (рис. 1, 2).

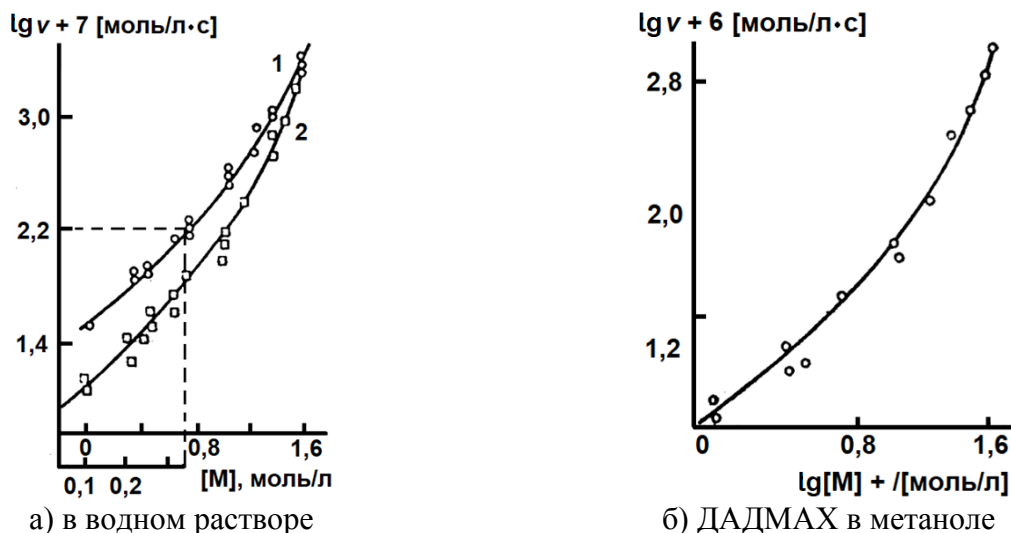


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации от исходной концентрации ДАДМАХ (1) и ДЭДААХ (2). Здесь и на рис. 2, 4, 5, 7 и 8 $[ПСА] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°C

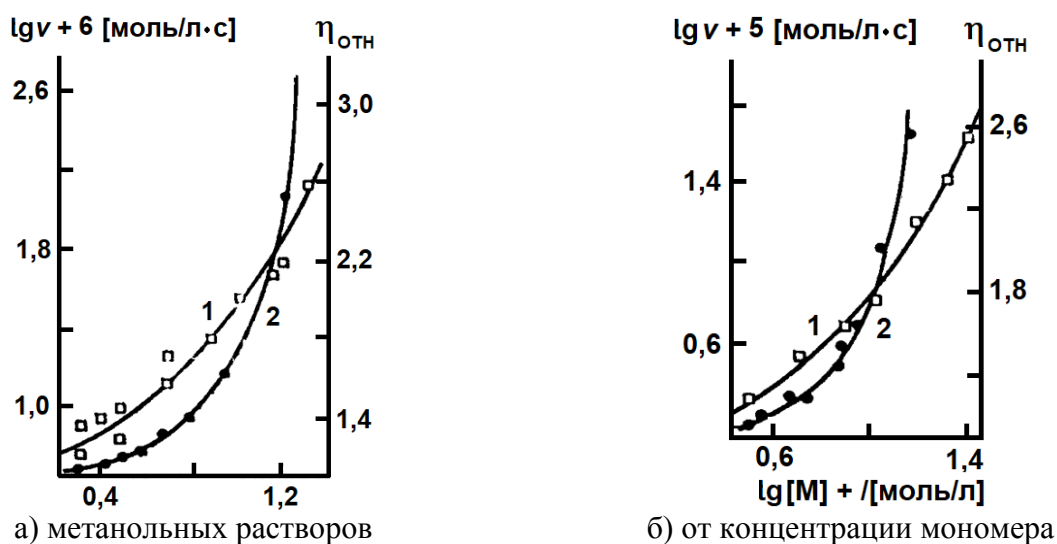


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ДАМИПХ (1) и относительной вязкости (2) исходных водных

Аналогичные данные были получены для ДАДМАХ Райнишем с сотр. [23].

Эти результаты также свидетельствуют о практическом отсутствии ДЦП на мономер (в противном случае порядок скорости реакции по мономеру был бы близок к 0). Линейность зависимостей $1/P$ от приведенной скорости полимеризации свидетельствует о применимости классического уравнения Майо

$$1/P = K_0 V / K_p^0 [M]^2 + C_m,$$

где P – среднечисленная степень полимеризации;

V – начальная скорость полимеризации;

C_m – константа передачи цепи на мономер;

K_p – константа скорости роста цепи;

K_0 – константа скорости бимолекулярного обрыва),

и означает также, что в исследованном диапазоне концентраций инициатора можно пренебречь реакцией передачи цепи на инициатор.

Относительно низкие значения константы передачи цепи на мономер $s = K_M / K_p$ (K_M – константа скорости передачи цепи на мономер) определенные из зависимостей средней степени полимеризации от скорости полимеризации, которую варьировали изменением исходной концентрации инициатора (табл. 3), свидетельствует о принципиальной возможности получения ПДАДААГ с весьма высокими ММ в отличие от полимеризации моноаллиловых мономеров.

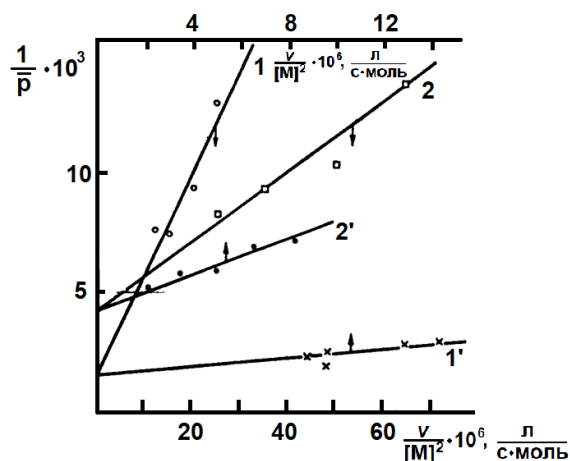


Рис. 3. Зависимость обратной степени полимеризации от приведенной скорости полимеризации ДАДМАХ в водных растворах при концентрации мономера 1(1,1') и 2 (2,2') моль /л и температуре 18° 1,2 и 40,5° (1,2')

Для выяснения причин нелинейного возрастания начальной скорости полимеризации с увеличением концентрации мономера (рис. 1, 2), необходимо оценить сравнительный вклад скоростей отдельных элементарных стадий в изменение общей скорости полимеризации. Методом ингибиторов на примере ДАДМАХ показано, что скорость иницирования практически не изменяется в исследованном интервале концентраций мономера. Следовательно, нелинейное увеличение скорости полимеризации происходит в результате возрастания отношения элементарных констант скоростей роста и обрыва цепей ($K_p/K_0^{0,5}$). Найдено, что изменение pH и ионной силы растворов (добавление низкомолекулярных неполимеризующихся солей) не влияет заметным образом на начальную скорость полимеризации ДАДААГ.

При исследовании сополимеризации ДАДМАХ с акриловой кислотой в водных растворах (pH = 2) было показано, что при фиксированном мольном составе исходной мономерной смеси состав образующегося сополимера не зависит от исходной концентрации ДАДМАХ (в интервале концентраций ДАДМАХ 1,0–3,0 моль/л, 60 °С. Эти данные, скорее свидетельствуют в пользу независимости K_p от начальной концентрации мономера, или, во всяком случае, не согласуются с противоположным утверждением. Существенно также, что при гомополимеризации ДАДМАХ и ДЭДААХ увеличение исходной концентрации мономера (от 1,0 до 3,0 моль/л) практически не влияет на экспериментально определяемую величину S_M .

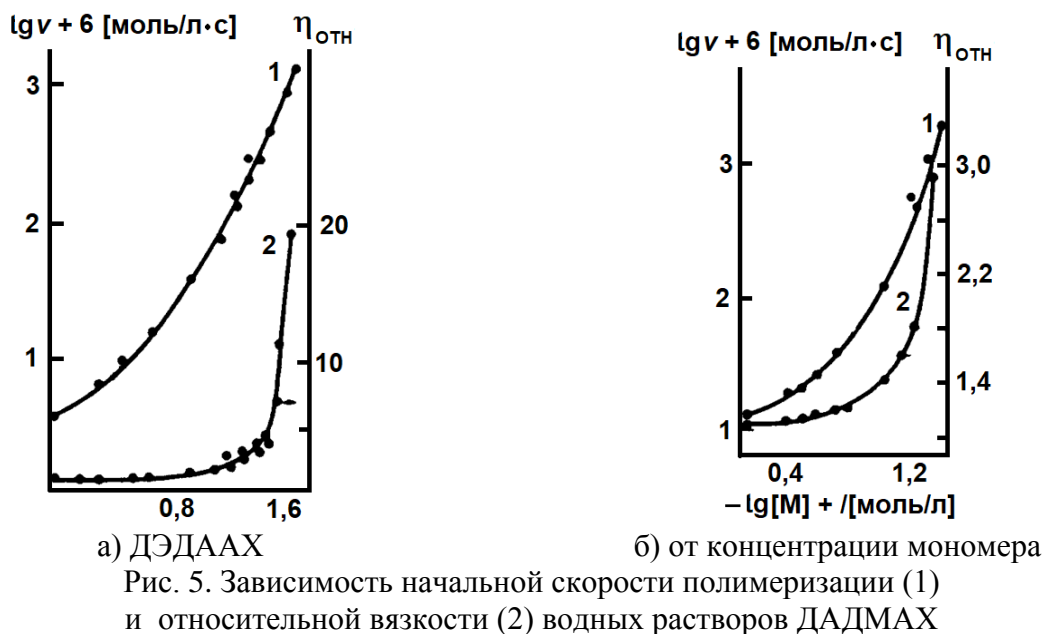
Эти данные также свидетельствуют в пользу независимости K_p от концентрации мономеров (табл. 4).

Таблица 4

Эффективные константы передачи цепи на мономер s_M
при полимеризации ДАДМАХ и ДЭДААХ в водных растворах

T, °C	[M], моль/л	S_M		T, °C	[M]	S_M	
		ДАДМАХ	ДЭДААХ			ДАДМАХ	ДЭДААХ
18	1,0	1,5	–	60	1,0	12,5	32,5
	2,0	1,4	–		2,0	11,5	29,6
			–		3,0	12,0	32,5
40,5	1,0	4,2	–				
	1,0	4,2	–				
	2,0	4,2	–				

Можно предположить, что нелинейное возрастание начальной скорости полимеризации при увеличении исходной концентрации мономера обусловлено падением константы скорости элементарной реакции бимолекулярного обрыва цепей K .



В процессах радикальной полимеризации уменьшение K_0 обычно связывают с увеличением вязкости реакционной системы. В литературе имеются указания на возможность диффузионного контроля реакции обрыва цепей, начиная уже с самых малых конверсий, за счет вязкости, создаваемой в исходной реакционной системе самим мономером. В связи с этим представляло интерес установить характер зависимости макроскопической вязкости исходных растворов исследуемых мономеров от их концентрации [30–33].

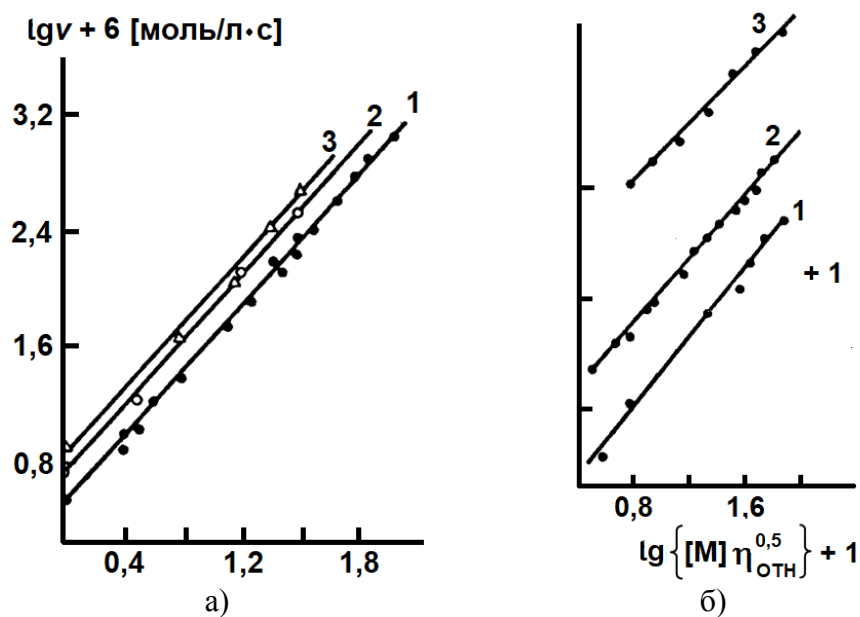


Рис. 6. Зависимость $\lg v$ от $\lg \{ [M] \eta_{\text{отн}}^{0.5} \}$ при полимеризации ДАДМАХ, ДЭДААХ и ДАМИПХ: а) ДАДМАХ: 1 – водный раствор; 2 – водно-метанольный раствор; 3 – метанольный раствор; б) ДЭДААХ: 1 – водный раствор; ДАМИПХ: 2 – водный раствор; 3 – метанольный раствор

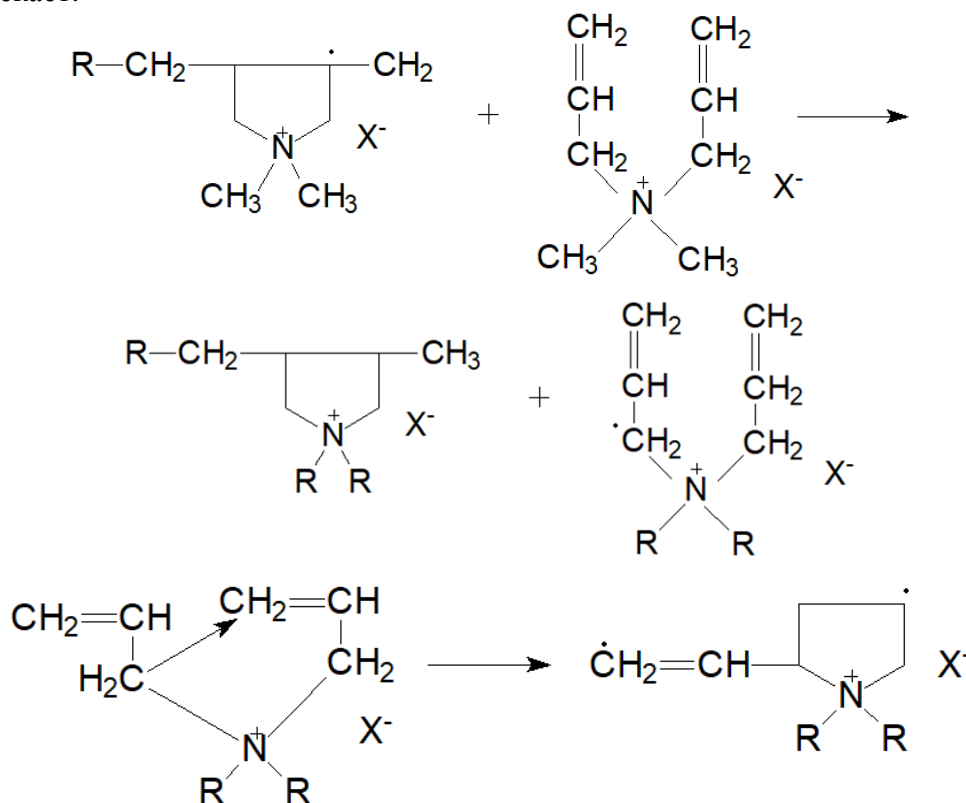
Из данных, приведенных на рис. 2 и 5, и в самом деле следует, что относительная вязкость рассматриваемых мономеров в различных по природе растворителях с увеличением концентрации мономеров резко возрастает. Если предположить, что в исследуемых системах константа K_0 действительно, зависит от вязкости раствора мономера, то в соответствии с представлениями Норта должно соблюдаться соотношение $K \sim \eta^{-1}$. Тогда скорость полимеризации должна описываться кинетическим соотношением

$$V = V^{0,5} \cdot \eta^{0,5} \cdot [M]. \quad (2)$$

Экспериментальные данные по зависимости начальной скорости полимеризации ряда ДАДААГ от исходной концентрации мономера были обработаны в координатах соотношения (2). Действительно, оказалось, что соответствующие кривые спрямляются в координатах $\lg V - \lg\{[M]\eta_{\text{отн.}}^{0,5}\}$.

Из приведенных графиков следует, что при учете вязкостного фактора реакция на самом деле характеризуется первым порядком по концентрации мономера во всем исследуемом интервале концентрации. Таким образом, соотношение (2) позволяет с точностью до множителя описывать начальную стадию полимеризации диалкилдиаллиламмониевых солей.

Рассмотрим теперь возможные причины отсутствия ДЦП на мономер. Этот факт отнюдь не тривиален. Действительно, элементарный акт передачи цепи на мономер, скорее всего, протекает:



образующиеся в результате подобных актов мономерные аллильные радикалы существенно менее активны (более стабильны), чем радикалы роста цепи вследствие делокализации электрона на сопряженной двойной связи. Поэтому вероятность рекомбинации аллильных радикалов передачи, априори, значительно выше вероятности их присоединения к двойной связи другой молекулы мономера, т.е. регенерации цепи по бимолекулярному механизму. Однако нужно учесть, что в данном случае имеется еще и возможность внутримолекулярной регенерации цепей путем присоединения мономолекулярного радикала к имеющейся в нем самой второй двойной связи.

Такой акт внутримолекулярного продолжения цепи стерически выгоден и даже, несмотря на малую активность аллильных радикалов, может протекать с гораздо большей скоростью, чем их бимолекулярная рекомбинация. Результаты, согласующиеся со схемой, были независимо получены при изучении строения полимеров, образующихся при повышенной температуре, когда

относительный вклад реакции передачи на мономер возрастает. Методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в макромолекулах ПДАДМАХ обнаружены концевые двойные связи и концевые $-\text{CH}_3$ -группы. В спектре ^{13}C ЯМР указанного образца ПДАДМАХ присутствуют сигналы малой интенсивности с хим. сдвигами с δ 13,2 (концевая группа CH_3); 125,2 и 129,7 м.д. (концевая группа $\text{CH} = \text{CH}_2$). В спектре ^1H также было обнаружено наличие сигналов концевых метильных и групп $\text{CH} = \text{CH}$ при δ соответственно 1,15 и 5,66–6,30 м.д. (рис. 7).

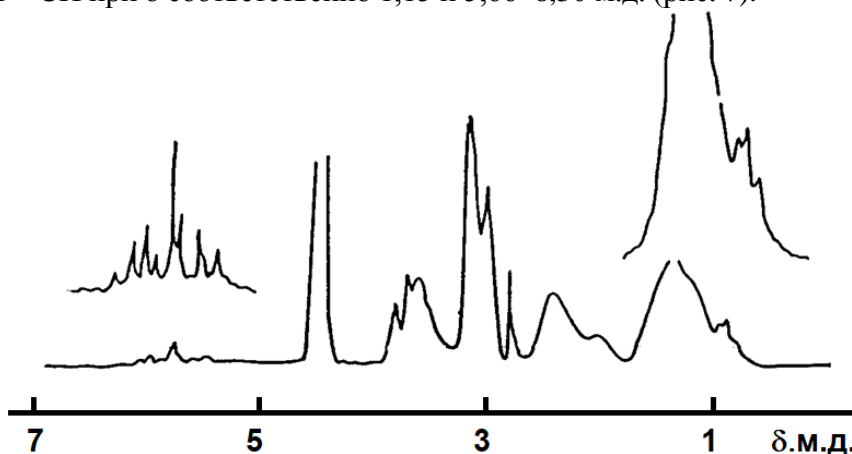


Рис. 7. Спектр ЯМР ^1H (100 накоплений) образца ПДАДМАХ, полученного при полимеризации ДАДМАХ в водном растворе $[\text{M}] = 2,5$ моль/л, 80° , инициатор ПСА

Таким образом, в результате проведенных комплексных кинетических и структурных исследований был получен убедительный ответ на, пожалуй, главный вопрос – о причинах обуславливающих возможность получения достаточно высокомолекулярных продуктов при полимеризации мономеров ряда ДАДААГ.

Полимеризация в концентрированных растворах

Приведенный выше материал относится к исследованию кинетики начальной полимеризации ДАДМАХ (малых степеней конверсии мономера в полимер) при относительно невысоких исходных концентрациях мономера (0,5–3,0 моль/л).

Однако большая существенная ценность полимеров – продуктов указанных реакций обуславливает необходимость создания технологических процессов синтеза этих полимеров, в которых, естественно, нецелесообразно использование разбавленных растворов мономера. Отметим, что априори, трудно прогнозировать кинетические закономерности рассматриваемых реакций концентрированных растворах, во всяком случае, вряд ли корректно экстраполировать их, исходя из кинетических закономерностей, характерных для разбавленных растворов мономера. В связи с этим возникает актуальная задача изучения кинетических особенностей реакций полимеризации ДМДААГ в достаточно концентрированных растворах мономера.

В работе [32] dilatометрическим методом изучены кинетические порядковые закономерности при полимеризации ДАДМАХ в водных растворах в интервале концентраций мономера 2–5 моль/л, т.е. в диапазоне 35–80 % масс. при 60°C с использованием в качестве инициатора персульфата аммония. Во всех кинетических опытах степень конверсии мономера в полимер не превышала 3 %, реакция полимеризации в условиях кинетических измерений протекала гомогенно, найдено, что всех исследованных системах «темновая реакция» – полимеризация без радикального инициатора отсутствовала.

Показано, что полимеризация имеет строго половинный порядок по концентрации инициатора для исследованного интервала концентраций $[\text{ПСА}] = 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (при исходной концентрации мономера $[\text{M}] = 5$ моль/л и 60°C). Эти данные представлены на рис. 8.

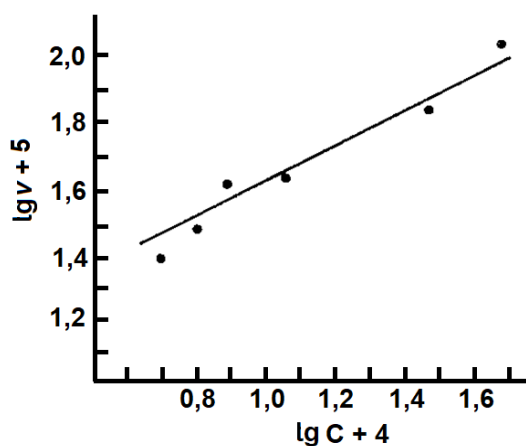


Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации ДАДМАХ в водном растворе от концентрации инициатора (ПСА, 60 °С, [М] = 5 моль/л)

Таким образом, как и в случае полимеризации ДАДМАХ в разбавленных водных растворах реакция характеризуется бимолекулярным механизмом обрыва цепи, что естественно, указывает на отсутствие в рассматриваемой системе актов деградиционной передачи цепи на мономер. Отсутствие в изучаемой реакции деградиционной передачи цепи на мономер подтверждается также и самим фактом наличия зависимости начальной скорости полимеризации ДАДМАХ от исходной концентрации мономера в исследованной области концентраций последнего [М] = 2–5 моль/л (рис. 9). Указанная зависимость характеризуется превышающим единичный, переменным кинетическим порядком по мономеру. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость вязкости исходных растворов мономера от концентрации ДАДМАХ. Несомненно аналогия в характере указанных зависимостей. Полагая, что в данном случае вязкость исходного раствора мономера должна в существенной степени влиять на константу скорости элементарной реакции обрыва цепей, т.е. допустив в рамках концепции о диффузионном контроле этой элементарной стадии, начиная практически с нулевых конверсий, что

$$K_0 = K_0 / \eta^{0,5}_{\text{отн.}}$$

где K_0 – элементарная константа скорости обрыва цепей в стандартных условиях, когда вязкость раствора мономера очень мала.

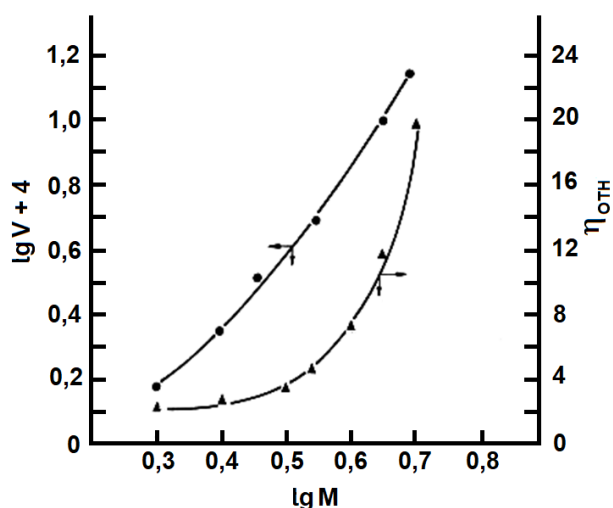


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации и относительной вязкости исходных растворов ДАДМАХ от концентрации мономера в водных растворах ([ПСА] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л 60 °С)

И, следовательно:

$$V \sim V_{\text{и}} K_p / K_0^{1/2} [M] \cdot \eta_{\text{отн.}}^{1/2} \quad (4)$$

можно экспериментально проверить эту гипотезу. С этой целью в координатах выражения (4) обработали полученные данные кинетических и вискозиметрических измерений. Результаты представлены на рис. 10. Видно, что в случае учета вязкостного фактора получена линейная зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера, которая характеризуется первым порядком по мономеру.

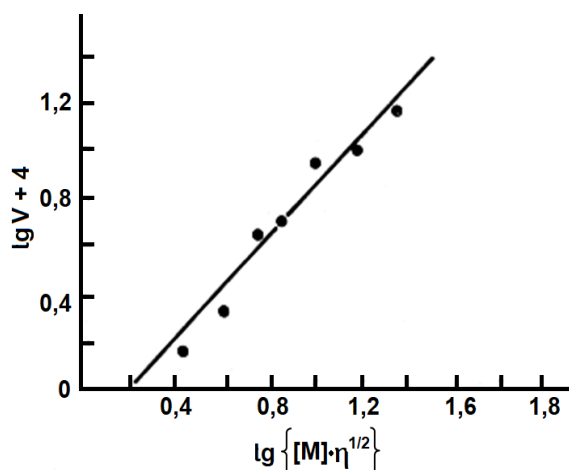


Рис. 10. Зависимость $\lg V$ от $\lg([M] \eta_{\text{отн}}^{1/2})$ при полимеризации водных растворов ДАДМАХ ($[ПСА] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°C)

Эти данные свидетельствует о том, что выражение (4) позволяет исчерпывающе описать полимеризацию ДАДМАХ в условиях малых конверсий мономера в полимер в достаточно широком диапазоне исходных концентраций мономера $[M] = 0,1 - 5,0$ моль/л.

Кинетика полимеризации N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида при глубоких степенях превращения

Основные кинетические закономерности.

Как известно, синтез полимеров в промышленном масштабе предполагает достижение максимально возможных конверсий мономера в полимер, т.е. проведение реакции с достижением высоких степеней превращения. Предыдущая кинетическая информация касалась только реакций в условиях малых конверсий (1–3 %), поэтому принципиально важным представляется получение информации о кинетических закономерностях реакции полимеризации ДАДМАХ в водных растворах при более высоких степенях превращения.

Кинетические измерения в области глубоких превращений проводили в изотермических условиях термографическим методом на микрокалориметре типа Тиана-Кальве [34–36]. Конструкция микрокалориметра позволяла измерять тепловые эффекты химических реакций с чувствительностью 0,00072 Вт/мм. Погрешность измерения тепловых эффектов не превышала 3,5 %. Определение степени конверсии мономера в полимер осуществляли с помощью калибровочных кривых, построенных по данным ^1H ЯМР-спектрального анализа модельных смесей мономера и полимера различного состава.

Исходную реакционную смесь дегазировали в вакууме и переносили в сухой бокс, в котором находились калориметрическая гильза и шприц с длинной иглой, вакуумировали и заполняли аргоном особой чистоты, заполняли гильзу, герметически закрывали и переносили из бокса в измерительный термостат микрокалориметра, который предварительно нагревали 1–2 часа при заданной температуре. Объем реакционного раствора в гильзе 1,2 мл, а навеска мономерной соли 0,5–1,0 г. За время установления равновесия (5 мин.) полимеризация не происходила (проверено на модельных образцах).

Кинетические особенности и закономерности глубокой полимеризации ДАДМАХ в водных растворах исследовали в диапазоне исходных концентраций мономера ($[M] = 4,0 - 5,5$ моль/л, в температурном интервале $50 - 80^\circ\text{C}$). Инициирование осуществляли термическим распадом ПСА, концентрация которой задавалась в диапазоне $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т.е. в той области концентрации инициатора, как показано выше, в которой соблюдается половинный порядок начальной скорости полимеризации от концентрации инициатора [37–42].

Исследования проводились при изменении исходной концентрации мономера, исходной концентрации инициатора и температуры. В результате проведенных исследований были получены термографические кривые зависимости тепловыделение – время полимеризации, для систем, в которых варьировали:

- а) исходную концентрацию мономера, при фиксированных значениях концентрации инициатора и температуры;
 б) исходную концентрацию инициатора, при фиксированных значениях концентрации мономера и температуры;
 в) температуру, при фиксированных значениях концентрации мономера и инициатора;
 Некоторые полученные результаты представлены на рис. 11, а на рис. 12 приведен ряд кинетических кривых при полимеризации ДАДМАХ в водных растворах при 60 °С.

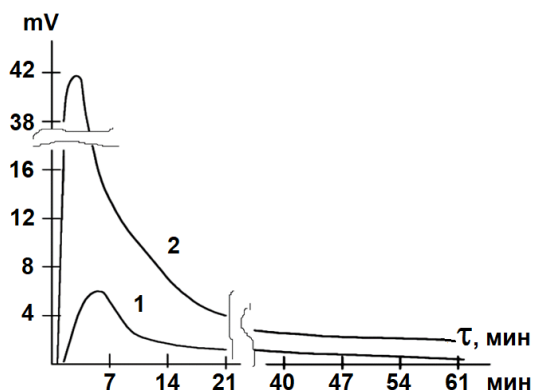
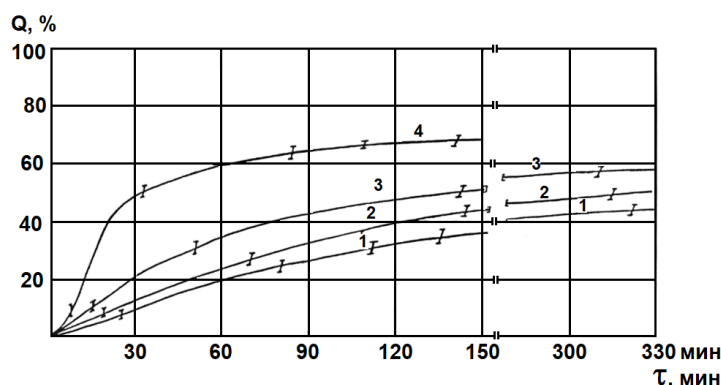
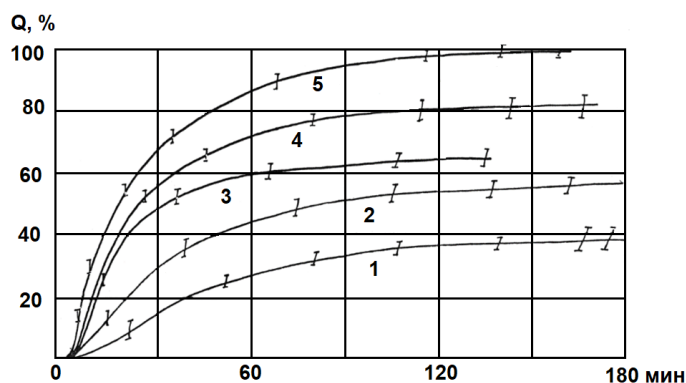


Рис. 11. Зависимость тепловыделения (mV) от продолжительности полимеризации $[M] = 5$ моль/л, $[ПСА] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60 °С (1), 80 (2)



а) $[M] = 5$ моль/л, $[ПСА]$ (моль/л): $5 \cdot 10^{-4}$ (1); $1 \cdot 10^{-3}$ (2); $2,5 \cdot 10^{-3}$ (3) $5 \cdot 10^{-3}$ (4)



б) $[ПСА] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M]$ (моль/л): 4,0 (1); 4,5 (2); 4,97 (3); 5,13(4); 5,53 (5)

Рис. 12. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации при изменении исходных концентраций инициатора (а) и мономера (б)

Показано, что предельная конверсия при полимеризации ДАДМАХ при этой температуре достигает 99 %, т.е. определены условия (60 °С, $[M] = 5,5$ моль/л, $[ПСА] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при которых полимеризация протекает практически до полного исчерпания мономера.

Найдено, также, что чувствительность используемого метода позволяет достаточно точно и воспроизводимо измерять кинетику полимеризации ДАДМАХ в водных растворах при 60 °С лишь при исходной концентрации мономера $[M] > 4,5$ моль/л.

На рис. 13. представлен ряд кинетических кривых, полученных при 80 °С (при варьировании исходных концентрации мономера и инициатора).

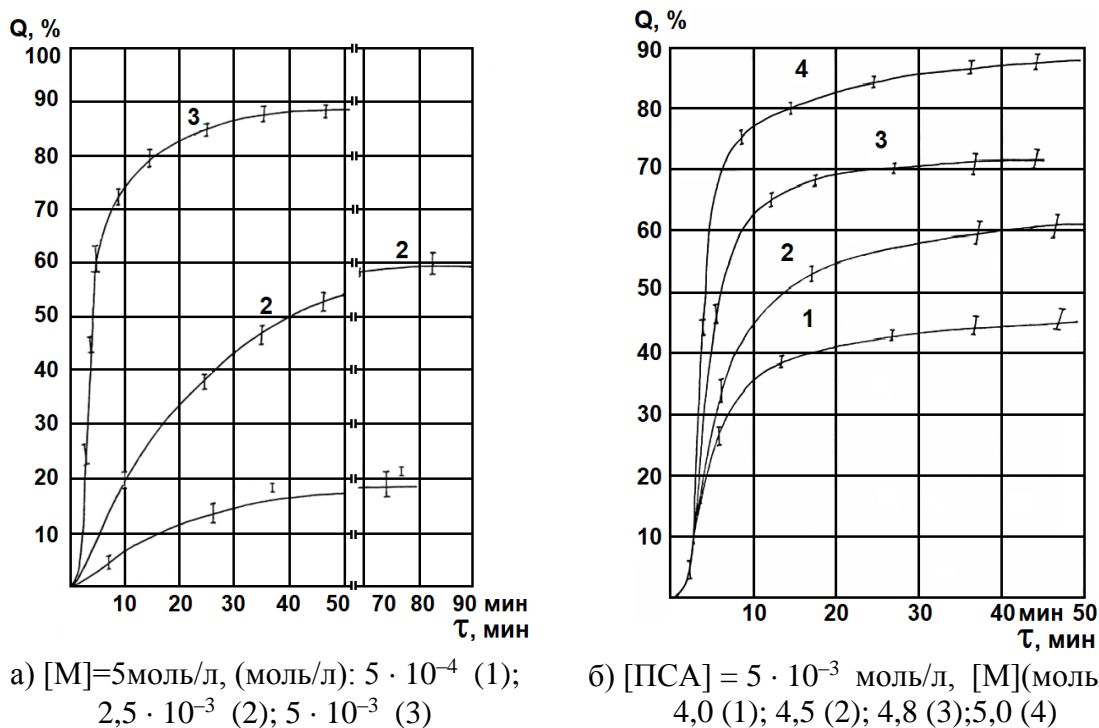


Рис. 13. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации при изменении исходных концентраций инициатора (а) и мономера (б)

Интегральные кинетические кривые полимеризации ДАДМАХ при изменении температуры (50–80 °С) ($[M] = 5$ моль/л, $[ПСА] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) представлены на рис. 14.

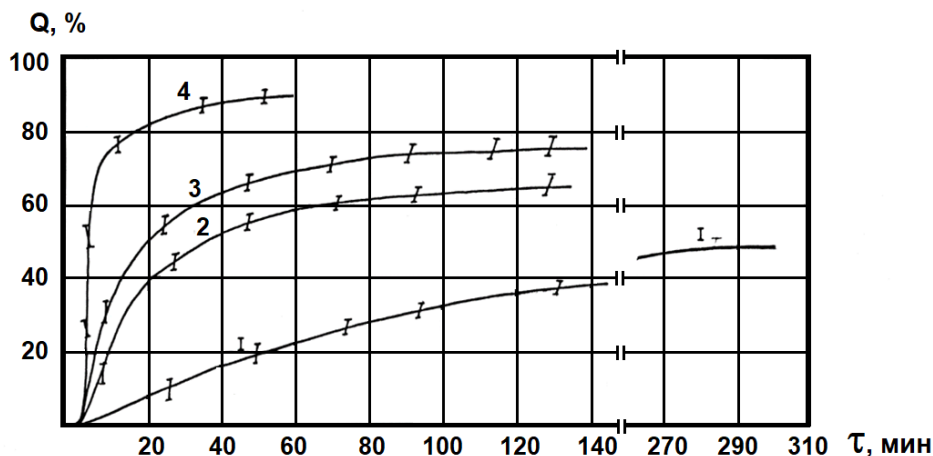


Рис.14. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации ДАДМАХ при изменении температуры ($[M]= 5$ моль/ л, $[ПСА] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л): 1 – 50°; 2 – 60°; 3 – 70°; 4 – 80°

Как видно полученные кинетические кривые имеют S-образный характер, что типично для реакций, протекающих с выраженным гель-эффектом. Кинетические кривые характеризуются небольшим начальным линейным участком, затем обнаруживается резкое автоускорение реакции, которое завершается достижением максимальной скорости, далее наблюдается постепенное достижение предельной степени конверсии.

Следует указать, что продолжительность начальных линейных участков кинетических кривых и соответствующие значения начальной скорости полимеризации в условиях малых конверсий, когда расходом мономера можно пренебречь, определенные по данным термографических измерений, удовлетворительно совпадают с таковыми, полученными в результате дилатометрических измерений, описанных выше (табл. 5).

Таблица 5

Значения начальных скоростей полимеризации ($V \cdot 10^{-4}$) ДАДМАХ, полученных дилатометрическим (V_d) и калориметрическим (V_k) методами, $[M] = 5$ моль/л, 60°C [ПСА], моль/л

V , моль/л·с	[ПСА]			
	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
V_d	11,5	7,2	3,7	1,8
V_k	12,0	8,5	4,2	2,1

Таким образом, для каждой кинетической кривой, значение характеристических временных точек, соответствующих моменту начала автоускорения, было установлено с помощью двух независимых методов.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет выявить ряд кинетических особенностей и закономерностей исследуемых процессов. Прежде всего, отметим, что в отличие от других известных систем радикальной полимеризации, в которых измеряли кинетику реакции в широком диапазоне конверсий – от самых малых и до предельных (в основном, как известно, это реакции полимеризации метилметакрилата и ряда других алкилметакрилатов) в случае полимеризации ДАДМАХ в водных растворах реакция, как правило, характеризуется очень небольшим линейным участком кинетической кривой, предшествующим началу автоускорения. Возможное объяснение этого явления заключается в том, что как отмечено выше, водные растворы исследуемого мономера характеризуются необычно высокими значениями относительной вязкости по сравнению с растворами других известных водорастворимых мономеров при тех же концентрациях ($[M] = 4,0 - 5,5$ моль/л). Это обусловило обнаружение эффекта диффузионного контроля элементарной реакции бимолекулярного обрыва цепей при полимеризации ДАДМАХ начиная практически с нулевых конверсий. Таким образом, с учетом этого обстоятельства можно полагать, что в подобных системах условия для начала автоускорения (гель-эффекта) создаются при существенно более низких конверсиях мономера в полимер, т.е. при сравнительно малых концентрациях полимера в системе (для полимера с данным значением \bar{P} – средней степени полимеризации).

Показано, что увеличение исходной концентрации инициатора, для фиксированной концентрации мономера при данной температуре, а также исходной концентрации мономера при постоянных значениях концентрации инициатора и температуре приводит к существенному увеличению темпа роста скорости и значения максимальной скорости реакции, а также к уменьшению отрезка времени от начала реакции до достижения максимальной скорости реакции и закономерному увеличению значения предельной конверсии мономера в полимер.

Как видно из рис. 14, аналогичное по направлению действие оказывает и увеличение температуры полимеризации при фиксированных значениях концентрации мономера и инициатора. Указанные зависимости наиболее рельефно выражены на соответствующих дифференциальных кинетических кривых зависимости: скорость полимеризации от конверсии (рис. 15).

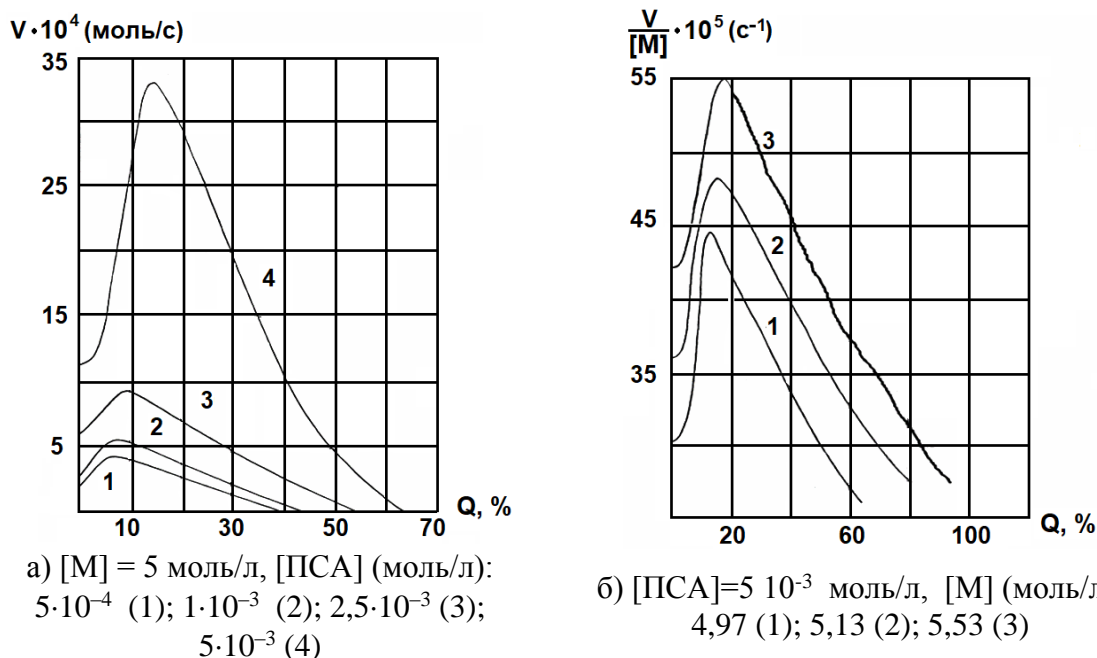


Рис. 15. Изменение скорости полимеризации с конверсией при варьировании исходной концентрации инициатора (а) и мономера (б), $T = 60$ °С

С учетом расхода мономера в ходе реакции полученные кинетические данные можно обработать и представить в виде зависимости приведенной скорости полимеризации от конверсии. Они представлены на рис 16.

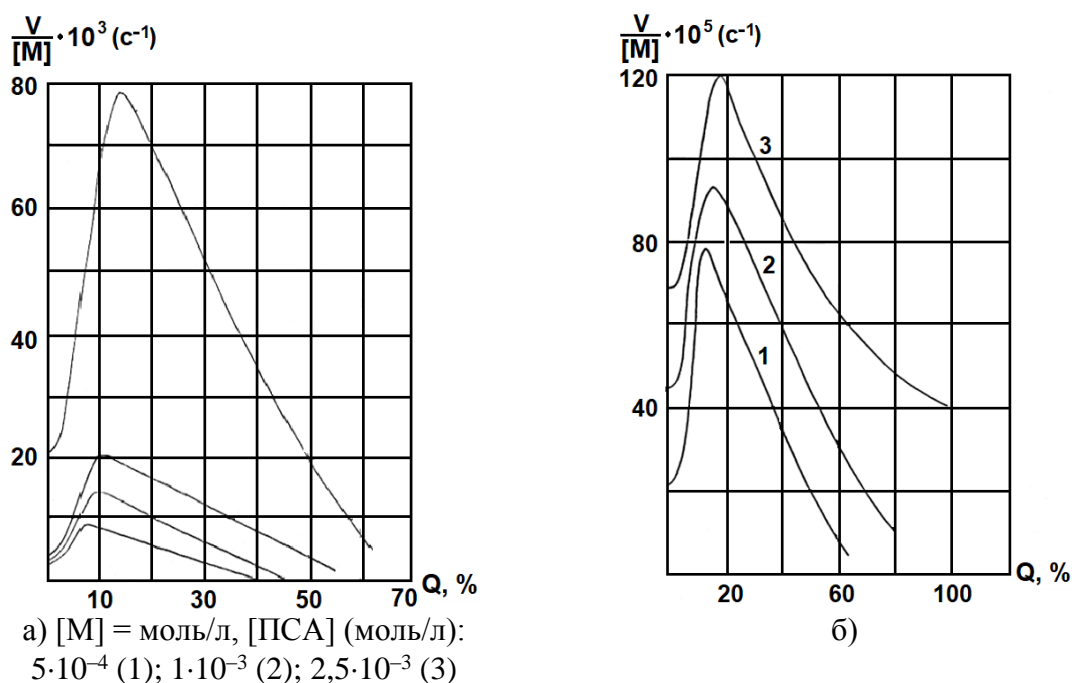


Рис.16. Изменение приведенной скорости полимеризации от конверсий при варьировании исходной концентрации инициатора (а) и мономера (б) $T = 60$ °С

Отметим, что расходом используемого радикального инициатора ПСА в ходе реакции можно, по всей вероятности, пренебречь, так как согласно литературным данным, период полураспада ПСА существенно больше продолжительности исследуемой реакции, которая в рассматриваемых системах не превышает 5 часов.

Рассмотрение указанных кривых свидетельствует о том, что в исследуемых системах, как уже отмечалось выше, очень слабо выражен начальный характеристический участок кинетических кривых, предшествующий ускорению процесса. Второй характеристический участок - начало автоускорения реакции, где наблюдается резкий рост значений приведенной скорости полимеризации, обусловленный падением скорости элементарной реакции бимолекулярного обрыва цепей выражен достаточно четко. Далее в согласии с существующими представлениями о геле-эффекте, элементарная реакция роста цепи переходит в диффузионно-контролируемую область и в соответствии с этим приведенная скорость полимеризации достигает своего максимального значения и уменьшается в условиях последующего возрастания конверсии [43–44].

О природе автоускорения в исследуемой реакции

В литературе имеется достаточно много публикаций, посвященных исследованию геле-эффекта при радикальной полимеризации виниловых мономеров. В основном, это процессы полимеризации в массе, причем в наибольшей степени, исследованы реакции полимеризации алкилметакрилатов. И хотя тот факт, что геле-эффект является следствием резкого падения в ходе реакции диффузионно-контролируемой элементарной константы обрыва цепи, установлен достаточно строго, природа явлений ответственных за наблюдаемое автоускорение выяснена сравнительно мало. Существенным вкладом в развитие представлений о природе геле-эффекта являются работы последних лет, в результате, которых было установлено, что при полимеризации целого ряда алкилметакрилатов в массе переход от начального линейного участка полимеризации к автоускорению происходит в некоторой концентрационной области и обусловлен формированием флуктуационной сетки зацепления полимера в реакционном растворе. В значительно меньшей степени исследован геле-эффект в реакциях радикальной полимеризации виниловых мономеров в растворах. Что же касается реакции полимеризации водорастворимых мономеров, то следует отметить, что в работах, опубликованных автором настоящей статьи впервые проведены количественные кинетические исследования при полимеризации в водных растворах в условиях от самых малых до глубоких конверсий и сделана попытка выяснения механизма геле-эффекта с целью нахождения возможностей регулирования процесса радикальной полимеризации ДАДМАХ в водных растворах в широком интервале конверсий мономера в полимер.

Были исследованы условия, сопутствующие началу автоускорения, а также влияние ряда факторов на положение геле-эффекта и его интенсивность. Определены значения характеристических концентраций полимера, соответствующих началу автоускорения, а также значения средней степени полимеризации полимеров, образующихся к началу автоускорения.

На рис. 17 в логарифмических координатах представлена зависимость характеристической концентрации полимеров, образующихся к началу автоускорения от средней степени полимеризации соответствующих полимеров. Как видно, эта зависимость оказалась линейной. При увеличении степени полимеризации образовавшегося полимера начало автоускорения закономерно перемещается в область меньших концентраций полимера.

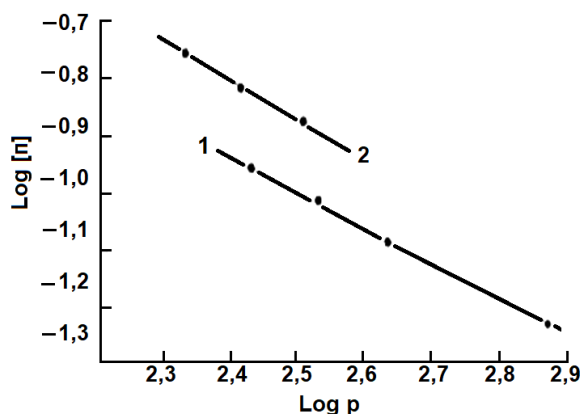


Рис. 17. Зависимость характеристической концентрации полимеров ($[\Pi]$), образующихся к началу автоускорения, от степени полимеризации соответствующих полимеров при полимеризации ДАДМАХ в водных растворах при 60° (1) и 80° (2)

Таким образом, обнаруженная зависимость формально описывается следующим соотношением:

$$P^\alpha [П] = K, \quad (1)$$

где параметры K и α должны по всей вероятности, зависеть от свойств образующегося полимера и свойств реакционных растворов – водных растворов смесей мономера и полимера. Существенно, что на параметр K и α не влияют такие условия проведения полимеризации, как концентрация мономера и инициатора, т.е. соответствующие способы варьирования молекулярной массы образующегося полимера.

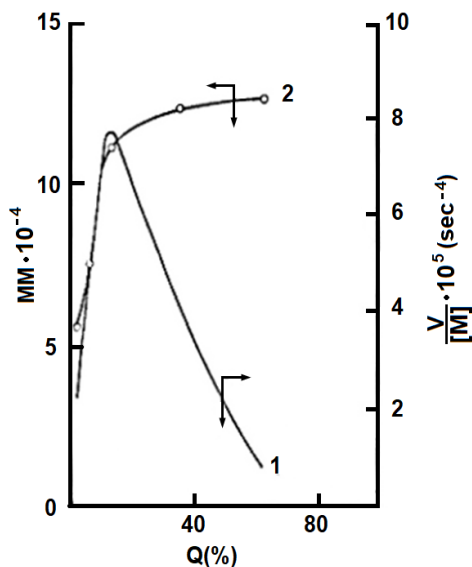


Рис. 18. Зависимость приведенной скорости полимеризации (1) и соответствующих значений молекулярной массы образующихся полимеров (2) от конверсии при полимеризации ДАДМАХ в водных растворах при 60 °С.

$$[ПСА] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, [M] = 5 \text{ моль/л}$$

В связи с тем, что указанное выражение (1), которое описывает конверсию мономера в полимер к началу автоускорения исследуемой реакции полимеризации, аналогично уравнению, используемому в физике растворов полимеров для описания структурных изменений, в результате которых динамические характеристики систем резко изменяются, можно полагать, что отмеченное автоускорение при полимеризации ДАДМАХ в водных растворах обусловлено структурообразованием в реакционной системе с ростом конверсии (в области характеристической концентрации полимера в реакционном растворе).

В ходе полимеризации при увеличении в реакционном растворе концентрации образующегося полимера, вначале, как известно, реакционный объем заполняется набухшими клубками макромолекул, затем имеет место некоторое уменьшение их среднего размера до невозмущенного θ размеров и только потом происходит частичное взаимное проникновение и перепутывание клубков.

Указанные выше значения характеристических концентраций полимера, при которых начинается самоускорение процесса, должны, по всей вероятности, соответствовать завершению формирования устойчивой флуктуационной сетки зацепления полимера в реакционном растворе. Анализ совокупности полученных данных позволяет, таким образом, предположить, что наблюдаемое автоускорение исследуемой реакции полимеризации – быстрое нарастание скорости процесса после завершения линейного кинетического участка обусловлено образованием в реакционных растворах флуктуационной сетки зацепления полимера. Характерно, что увеличение степени полимеризации образующихся макромолекул облегчает, по всей вероятности, формирование такой сетки при более низких значениях концентраций полимера. Так как образование указанной сетки зацепления должно обуславливать резкое падение скорости трансляционной диффузии макрорадикалов (т.е. фактора, по существу, определяющего величину элементарной константы обрыва цепей после начала гель-эффекта), то нетрудно предположить, что в условиях глубоких конверсий мономера в полимер степень полимеризации образовавшегося полимера

(параметр, влияющий на свойства образующейся сетки зацеплений), должны оказывать также заметное влияние и на кинетику полимеризации. Естественно полагать, что характер уменьшения элементарной константы обрыва цепи в ходе реакции должен отражаться и на характере зависимости молекулярной массы образующихся полимеров от степени конверсии. Были исследованы зависимости средних \overline{MM} полимеров, образующихся в различных условиях от степени конверсии, и данные сопоставлены с соответствующими зависимостями приведенной скорости полимеризации от конверсии. Эти зависимости носят S-образный характер, что типично для реакций полимеризации, протекающих с гель-эффектом. Прослеживается определенная корреляция в характере V изменения соответствующих параметров и \overline{MM} с ростом конверсии в [M] каждом случае (в частности, в темпах увеличения значений \overline{MM} и V с ростом конверсии) [M].

В заключение следует отметить, что отличительной особенностью кинетики полимеризации ДАДМАХ в водных растворах является, во-первых, тот факт, что начало самоускорения имеет место при очень малых (по сравнению, например, с реакциями полимеризации алкилметакрилатов) конверсиях (концентрациях полимера), что может быть следствием аномально высокой вязкости исходных растворов мономера в выбранном диапазоне концентрации. По-видимому, это облегчает образование сетки зацеплений в реакционном растворе уже на малых конверсиях; во-вторых, максимальная скорость реакции также достигается при сравнительно малых концентрациях образовавшегося полимера.

Результаты исследования кинетических закономерностей процесса радикальной полимеризации ДАДМАХ в водных растворах в условиях глубокой полимеризации, полученные в результате работы были использованы для оптимизации технологического режима промышленного получения ПДАДМАХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. – М.: Наука, 1975.
2. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов (Обзор) // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1988. – Т. 30. – С. 675.
3. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 1966.
4. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987.
5. Мацюян С.Г., Погосян Г.М., Джаганян А.О., Мушелян А.Р. Исследование в области циклической полимеризации и сополимеризации. XIII. Изучение циклической полимеризации N-замещенных диаллиламинов // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – Т. 5, № 6. – С. 854.
6. Butler G.B., Angelo R.J. Preparation and Polymerization of insaturated quaternary ammonium compounds // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79. – P. 3128.
7. Hoover M.E. Cationic Quaternary Polyelectrolytes // J. Makromol. Sci.Chem. – 1970. – Vol. 6. – P. 1327.
8. Бояркина Н.М., Крючков В.В., Пархомович Е.С. и др. Полимеры на основе N,N - диметил- N,N – диаллиламмонийхлорида // Пласт. массы. – 1987. – № 8. – С.17.
9. Топчиев Д.А., Бикашева Г.Т., Мартыненко А.И. и др. Радикальная полимеризация галлоидных солей диалкилдиаллиламмония в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. Б. – 1980. – Т. 22, № 4. – С. 269.
10. Топчиев Д.А., Бикашева Г.Т., Мартыненко А.И. и др. Полимерные амины: синтез мономеров, полимеризация и пути использования в народном хозяйстве. – М., 1980. – С. 114.
11. Butler G.B., Kimora S. The fundamental basis for cyclopolymerizatkm // J. Macromol. Sci. Chem. A. – 1971. – Vol. 5, № 1.

12. Нажметдинова Г.Т. Радикальная полимеризация галоидных солей N,N-диалкил-N,N-диаллиламмония: дис. ... канд. хим. наук. – М.: ИХХС им. А.В. Топчиева АН СССР, 1983.
13. Нажметдинова Г.Т., Шрейдер В.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. Влияние природы N-алкильного заместителя и противоиона на кинетику радикальной полимеризации мономерных четвертичных солей диаллилового ряда // Известия АН СССР. Серия Химия. – 1984. – № 5. – С. 1024.
14. Бабаев Н.А., Мартыненко А.И., Оппенгейм В.Д. и др. Кинетика радикальной полимеризации N,N-диаллил-N-метил-N-карбизопропилоксиметиламмонийхлорида // Азербайджанский химический журнал. – 1983. – № 4. – С. 89.
15. Голубкова Н.А., Мартыненко А.И., Бабаев Н.А. и др. Радикальная полимеризация N,N-диаллильных четвертичных солей в присутствии уранил-ионов // Известия АН СССР. Серия Химия. – 1986. – № 2. – С. 485.
16. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т. Особенности кинетики радикальной полимеризации мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийхлоридов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1983. – Т. 25, № 3. – С. 636.
17. Малкандуев Ю.А., Коршак Ю.В., Микитаев А.К. и др. Кинетические закономерности реакции радикальной полимеризации в концентрированных растворах N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида // Радикальная полимеризация: тезисы V Международного микросимпозиума. – Уфа, 1984. – С. 46.
18. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Карташевский А.И. и др. Влияние вязкости растворов мономера на константу скорости бимолекулярного обрыва цепей при радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийхлоридов // Известия АН СССР. Серия Химия. – 1983. – № 10. – С. 2232.
19. Бабаев Н.А., Мартыненко А.И., Топчиев Д.А. и др. Радикальная полимеризация N,N-диаллил-N-метил-N-карбизопропилоксиметиламмонийхлорида // Acta polymerica. – 1985. – Bd. 36, № 7. – P. 396.
20. Martynenko A.I., Wandrey Ch., Jaeger W., Hahn, Topchiev D.A., Reinisch G., Kabanov V.A. Zum Einfluss von monomer- und initiator konzentration auf die polymerisations kinetik von dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid // Радикальная полимеризация: тезисы V Международного микросимпозиума. – Уфа, 1984. – С. 74.
21. Мартыненко А.И., Вандрей К., Егер В. и др. Zum Einfluss von Monomer- und Initiator - Konzentration auf Die Polymerization kinetic von Dimethyl-diallyl-Ammoniumchlorid // Acta Polym. – 1985. – Bd. 36, № 9. – S. 516.
22. Бабаев Н.А., Мартыненко А.И., Топчиев Д.А. и др. Особенности радикальной полимеризации N,N-диаллил-N-метил-N-карбизопропилоксиметиламмонийхлорида // Радикальная полимеризация: тезисы V Международного микросимпозиума. – Уфа, 1984. – С. 22.
23. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. Qengelkart Janceund Ballshckug: zur chemischen struktur von Poly (diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) // Acta Polym. – 1981. – Bd. 32, № 4. – S. 197.
24. Ohato T., Fukumori E., Oiwa M. Studie of polymerization of diallyl compounds // Ibit. – 1980. – Vol. 18. – P. 1011.
25. Solomon D.H. Cyclopolymerization. Stryktur and Mechanism // II LMacromol. Sci. Chem A. – 1975. – Vol. 9, № 1. – P. 97.
26. Мацюян С.Г., Погосян Г.М., Жамкочян Г.А. Синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметилаллиламина // Известия АН Арм.ССР. Серия Химия. – 1964. – Т. 17, № 1. – С. 62.
27. Lancaster J.E., Vaccei L. Panser H.P. The structure of poly-(diallyldimethyl ammonium) chloride by ^{13}C ~ NMR spectroscopy // J. Polym. Sci. Polym. Lett. – 1976. – Vol. 14. – P. 553.

28. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин А.М. и др. О циклолинейной структуре полимеров N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1982. – Т. 24, № 6. – С. 473.
29. Топчиев Д.А., Бикашева Г.Т. и др. Радикальная полимеризация галоидных солей диалкилдиаллиламмония в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1980. – Т. 22, № 4. – С. 269.
30. Kozlov G.V., Malkanduev Y.A., Zaikov G.E. Gelation in the radical polymerization of dimethyl diallyl ammonium chloride // J. of Applied Polymer Science. – 2004. – Т. 93, № 3. – С. 1394–1396.
31. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А., Капцов Н.Н. и др. Кинетика глубокой полимеризации диметилдиаллиламмонийхлорида в водных растворах // Известия АН СССР. Серия Химия. – 1988. – № 4. – С. 769.
32. Малкандуев Ю.А. Радикальная полимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида в водных растворах при глубоких степенях превращения: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1986.
33. Яновский Ю.Г., Топчиев Д.А., Баранчеева В.В., Малкандуев Ю.А., Кабанов В.А. Изучение особенностей глубокой полимеризации диметилдиаллиламмонийхлорида в водных растворах с помощью метода динамической механической спектроскопии // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1988. – Т. 30, № 6. – С. 1226.
34. Малкандуев Ю.А., Бегиева Т.Г., Мурзабекова Д.А., Топчиев Д.А. Синтез и полимеризация мономеров на основе N,N-алкил N,N- диаллиламмония // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. – 2003. – С. 258.
35. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. – С.43.
36. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. – М.: ИЛ., 1963. – С. 477.
37. Topchiev D.A., Malkanduev Yu.A., Korshak Yu.V., Mikitaev A.K., Kabanov V.A. Kinetics of free radical polymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallyl-ammonium-chloride in concentrated aqueous solution // Acta polymerica. – 1985. – Т. 36, № 7. – С. 372–374.
38. Topchiev D.A., Malkanduev Yu.A., Yanovsky Yu.G., Oppengeim V.D., Kabanov V.A. Some features of dimethyl diallyl ammonium chloride high conversion polymerization in aqueous solutions // European Polymer Journal. – 1989. – Т. 25, № 11. – С. 1095–1098.
39. Koslov G.V., Malkanduev Yu.A., Zaikov G.E. Fractal kinetics of radical polymerization of dimethyl diallyl ammonium chloride // J. of Applied Polymer Science. – 2004. – Т. 91, № 5. – С. 3140–3143.
40. Яновский Ю.Г., Топчиев Д.А., Баранчеева В.В., Малкандуев Ю.А., Кабанов В.А. Изучение особенностей глубокой полимеризации диметилдиаллиламмонийхлорида в водных растворах с помощью метода динамической механической спектроскопии // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1988. – Т. 30, № 6. – С. 1226.
41. Малкандуев Ю.А., Бегиева Т.Г., Мурзабекова Д.А., Топчиев Д.А. Синтез и полимеризация мономеров на основе N,N-алкил N,N- диаллиламмония // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. – 2003. – С. 258.
42. Topchiev D.A., Malkanduev Yu.A., Kaprtsov N.N., Oppengeim V.D., Kabanov V.A. Kinetics of deep polymerization of dimethyldiallylammonium chloride in aqueous solutions. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences. – 1988. – Т. 37, № 4. – С. 654–656.
43. Малкандуев Ю.А., Бутаева Р.И., Топчиев Д.А. Кинетические закономерности радикальной полимеризации N-карбоксиметил-N-метил- N,N-диаллиламмонийхлорида в водных растворах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 1997. – № 3. – С. 66.
44. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диаллиламмоний галогенидов: особенности процессов образования, свойства и применение. – Нальчик, 1997.

ЭММИ НЕТЕР И «РУССКИЙ СЛЕД»

По мотивам и с купюрами из статьи Алексея Левина [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://elementy.ru/novosti_nauki/433257/Velikoy_teoreme_Emmi_Nyoter_100_let?fbclid=IwAR2ho3KLYhWA9NHICTOCvQ4xq0u4fskf7bNStXzM0GDPIk9uKKXXV1qZjiY



Молодая Эмми Нётер (до 1910 года).

Фото с сайта en.wikipedia.org

Более ста лет назад (1918 г.) на семинаре Геттингенского математического общества была представлена теорема, которая со временем стала важнейшим инструментом в математической и теоретической физике. Она связывает каждую непрерывную симметрию физической системы с некоторым законом. Доказала эту теорему Эмми Нётер – и этот результат, наряду с последовавшими важнейшими работами по абстрактной алгебре, заслуженно позволяет многим считать Нётер величайшей женщиной в истории математики.

В свое время работав в Брин-Мар Эмми Нётер пригласила декан математического факультета Анна Пелл Уилер (Anna Johnson Pell Wheeler), которая училась в Геттингене. Об этой женщине стоит рассказать подробнее, поскольку благодаря ей и прослеживается «русский след». Урожденная Анна Джонсон, дочь шведских эмигрантов, принадлежала к тому же поколению ученых, что и Эмми Нётер, и практически была ее ровесницей. Она родилась в мае 1883 года в штате Айова. В 1899 году была принята в университет Юж-

ной Дакоты, где стала одной из лучших студенток. Анна училась на отлично по многим предметам, но ее главным увлечением стала математика. Девушкой заинтересовался профессор математики Александр Пелл (Alexander Pell), который угадал в ней замечательные способности к абстрактному мышлению и уговорил продолжить математическое образование. В 1903 году Анна перевелась в университет своего родного штата Айова и через год защитила там магистерскую диссертацию в области приложения теории групп к линейным дифференциальным уравнениям. За эту работу она получила стипендию в знаменитом женском колледже Радклифф (Radcliffe College), и в 1905 году заработала еще одну магистерскую степень. Уже тогда ее считали одной из наиболее перспективных женщин-математиков Америки. В 1906 году Анна выиграла конкурс на получение престижной стипендии имени Алисы Фримен Палмер, предназначенной для выпускниц американских колледжей, пожелавших продолжить образование за рубежом. Эта позволило провести год в Геттингенском университете, где она училась у тех же самых звезд немецкой науки, что и (двумя годами ранее) Эмми Нётер. Ее главным наставником был Давид Гильберт, который тогда занимался интегральными уравнениями и заразил этим увлечением свою американскую ученицу. Впоследствии она работала в этой области и в смежной сфере функционального анализа.

Александр Пелл постоянно переписывался с Анной, и в конце концов сделал ей предложение. Летом 1907 года он приехал в Геттинген, и они поженились. Там Пелл познакомился с университетскими светилами, в кругу которых вращалась его невеста. Супруги вернулись в университет Южной Дакоты, где Анна стала читать курсы дифференциальных уравнений и теории функций. Большую часть 1908 года она снова провела в Геттингене, после чего поступила в аспирантуру Чикагского университета. В 1910 году она получила докторскую степень и в 1911 году приступила к преподаванию математики в одном из местных колледжей.

К этому времени Пелл тоже оказался в Чикаго, где получил место в Институте Армора (сейчас – Технологический институт Иллинойса). В 1911 году после перенесенного инсульта он перестал преподавать и передал свои лекции Анне. Она замещала мужа вплоть до 1913 года, когда он формально вышел в отставку. Тем не менее, Пелл продолжал писать статьи и принимать участие в конференциях Американского математического общества (последний раз – в 1919 году), а во время учебного года 1915–16 годов даже прочел семестровый курс в Северо-Западном университете.

В 1918 году Анну Пелл пригласили в Брин-Мар, где она стала профессором, а впоследствии – и деканом математического отделения. К этому времени она прочно вошла в немногочисленную плеяду женщин-математиков с международной репутацией. Но Пелл до этого не дожил: он скончался 26 января 1921 года. В 1925 году Анна вышла замуж за своего коллегу профессора-латиниста Артура Уилера, но в 1932 году опять овдовела. В 1948 году она ушла на пенсию, однако не перестала следить за математической литературой и посещать семинары. Умерла она в марте 1966 года в возрасте 82 лет. Ее похоронили на баптистском кладбище рядом с могилой первого мужа. Еще при жизни из собственных средств Анна учредила стипендию имени Александра Пелла для математически одаренных студентов университета Южной Дакоты. Этот фонд существует и по сей день.

А вот теперь «русский след». Дело в том, что Пелл не всегда был Пеллом. Он родился в 1857 году в Москве, и звали его тогда Сергеем Петровичем Дегаевым. Он вошел в историю русского революционного подполья как величайший предатель и провокатор, сдавший охранке Веру Фигнер и других членов «Народной воли». Позднее, чтобы избежать смерти от руки бывших товарищей, он помог им в убийстве своего куратора – жандармского подполковника Георгия Порфирьевича Судейкина (эта история подробно описана в романе Юрия Давыдова «Глухая пора листопада»). Оставшиеся на свободе народовольцы позволили Дегаеву уехать в Америку, где он и стал Пеллом. В Штатах он после многих злоключений получил математическое образование, закончил аспирантуру в Университете Джонса Хопкинса в Балтиморе и в конце концов получил кафедру в Южной Дакоте. Так бывший террорист переквалифицировался в профессора математики. В итоге, как мы видим по стечению обстоятельств для устройства Эмми Нётер в США было нужно, чтобы злой гений «Народной воли» превратился в почтенного американского профессора, который заметил и продвинул одаренную студентку из глубокой провинции.



Анна Пелл Уилер (1883–1966) и Александр Пелл (1857–1921).

Фото с сайтов flickr.com и ru.wikipedia.org

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Статья (с купюрами!) Валерия Сойфера из газеты Троицкий вариант</i>	
Нарушения научной морали и процветание шарлатанов в науке	4
Математические «Задачи тысячелетия» доступным языком	11
<i>А.А. Дышеков</i>	
Ковариантный формализм нестационарных задач рассеяния для уравнений Максвелла	14
<i>Ю.А. Малкандуев</i>	
<i>Теоретические основы создания производства катионного полиэлектролита</i>	25
Эмми Нетер и «русский след»	50

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Дата выхода в свет 21.01.2020. Формат 60x84 ¹/₈.

Печать трафаретная. Бумага офсетная. 6,04 усл.п.л. 6,0 уч.-изд.л

Тираж 1000 экз. Заказ № _____. **Бесплатно.**

Адрес издателя: Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Адрес редакции и типографии:

Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.