

в ближайшем будущем инновационно-аксиологических подходов в методиках обучения. Косвенным доказательством такого тренда в практической деятельности является проведенный нами анализ развития научных направлений в области информатики.

Изложенные результаты на наш взгляд позволяют сосредоточить усилия педагогических коллективов на прорывных направлениях учебно-педагогического процесса в области инновационно-аксиологических подходов в методиках обучения.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЕМЕЙСТВА ДЕЛАФОССИТА

Голубев А.М., Писаревский А.И.,
Журавлев С.В., Степанов М.Б.

Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана, Москва,
e-mail: almgol@rambler.ru

Кристаллы семейства делафоссита (ABX_2 , пр. гр. симметрии $R-3m$) интенсивно исследуются в настоящее время вследствие проявляемых ими свойств и перспективности создания на их основе устройств современной техники [1]. Варьирование состава и модификация кристаллической структуры открывают дополнительные возможности получения новых материалов с прогнозируемыми свойствами. Моделирование кристаллических структур становится неотъемлемой частью научного эксперимента, как предварительный этап синтеза новых соединений, позволяющий теоретическим путем ограничить объем экспериментальных исследований и оценить возможность существования заданной кристаллической структуры.

Особенностью структурного типа делафоссита является наличие слоев катионов A , межатомные расстояния в которых сравнимы с соответствующими расстояниями в структурах металлов. Такие слои чередуются со слоями из совмещенных по ребрам октаэдров $\{BX_6\}$, образованных катионами B и анионами X . Соединение между слоями осуществляется за счет связей $X-A-X$. Делафоссит, $CuFeO_2$ и структуры типа $a-NaFeO_2$ и $CsICl_2$ объединяют в одно семейство вследствие изотипности занимаемых атомами кристаллографических позиций пр. гр. симметрии $R-3m$: $3a$ (катионы A), $3b$ (катионы B) и $6c$ (анионы X , координаты $0, 0, z$). Катионные мотивы данных трех структурных типов аналогичны. Различие в значениях параметра z приводит к различиям в анионном мотиве и в координационных числах и координационных полиэдрах катионов A и B . Значение параметра z $0,10-0,12$ и отношения $c/a \approx 5-6$ характерно для делафоссита, и в этом случае катионы A образуют линейные мостики $X-A-X$ между слоями из октаэдров $\{BX_6\}$. При значениях параметра z от $0,22$ до $0,26$ и отношения $c/a \approx 4-5$ (структурный тип

$a-NaFeO_2$) и катионы A , и катионы B образуют октаэдры, в вершинах которых находятся анионы X . Эти октаэдры, соединяясь по ребрам, образуют слои, связанные между собой за счет соединения по ребрам октаэдров $\{AX_6\}$ и $\{BX_6\}$. Для структурного типа $CsICl_2$ значение параметра $z = 0,2913$, а отношение $c/a = 1,8$. Уменьшение этого отношения связано с увеличением параметра элементарной ячейки a , примерно в два раза и с уменьшением параметра с примерно в полтора раза по сравнению со структурой делафоссита $CuFeO_2$. В структуре $CsICl_2$, в отличие от рассмотренных выше структур, слои катионных полиэдров образованы не октаэдрами, а соединенными по ребрам восьмивершинниками – квадратными антипризмами $\{CsCl_8\}$. Расположены такие слои на более близком расстоянии, вследствие чего они объединяются в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены атомы I , дополнительно связывающие полиэдры $\{CsCl_8\}$ мостиками $Cl-I-Cl$.

Вследствие слоистого характера структур семейства делафоссита можно предположить возможность синтеза новых соединений, с производной от делафоссита структурой и увеличением параметров элементарной ячейки, как за счет изменения порядка упаковки и соотношения слоев, так и за счет модификации самих слоев. Соединения с производной от делафоссита структурой с модифицированными слоями были недавно получены [2]. В настоящей работе проведено моделирование кристаллических структур семейства делафоссита – базовых структур, на основе которых планируется поиск новых структур, производных от структур данного семейства.

Для моделирования кристаллических структур нами была использована концепция валентностей химических связей [3], базирующаяся на постулате о равенстве суммы валентностей связей каждого иона его формальному заряду (степени окисления). Расчет валентностей связей осуществлялся по экспоненциальной зависимости [3]:

$$s_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b],$$

где R_{ij} и b – табулированные эмпирические константы; d_{ij} – межатомное расстояние. В случае связей $H-F$, $Pt-O$, $Pd-O$ и $I-Cl$, ввиду отсутствия протестированных табличных данных (в том числе для необычных степеней окисления +1 для платины и палладия) использовались значения R_{ij} , найденные в настоящей работе: $0,845$, $1,782$, $1,718$ и $2,297$ соответственно. В качестве минимизируемого функционала (Φ) использовалась сумма квадратичных отклонений рассчитанных зарядов ионов от табличных с учетом расстояний анион-анион, для исключения недопустимо коротких расстояний такого типа:

$$\Phi = \sum(\Delta Z_i)^2 + \sum[B/(d_{X-X})^{12}]/2,$$

где ΔZ_i – разность между табличным и рассчитанным зарядом иона; $d_{x,x}$ – расстояние анион-анион; B – эмпирическая константа. Как показали наши предыдущие исследования [4], расстояниями катион-катион можно пренебречь, так как их учет не вносит вклада в окончательные результаты. Корректность результатов моделирования оценивалась по значениям фактора расходимости табличных и рассчитанных зарядов ионов:

$$R = (\sum n_i |\Delta Z_i| / \sum n_i |Z_i|) \cdot 100\%,$$

где n_i – количество соответствующих атомов в элементарной ячейке; Z_i – табличное значение заряда иона; ΔZ_i – разность между табличным и рассчитанным зарядом иона. Во всех случаях значение фактора расходимости было меньше 0,5%, что указывает на практическое совпадение табличных и рассчитанных зарядов ионов. Степень приближения модельных структур к экспериментальным оценивалась по приближению найденных параметров элементарных

ячеек и межатомных расстояний к экспериментальным значениям.

Выбор модельных кристаллических структур осуществлялся с учетом возможности последующего варьирования природы и заряда анионов и катионов при моделировании новых структур. Были проведены расчеты для структур, содержащих анионы 15, 16 и 17-й групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева: O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- , N^{3-} , катионы s -, p -, d - и f -металлов: Na, K, Cs, Sr, Ba, Al, Ga, Fe, Co, Cu, Pd, Ag, Zr, Pt, Hg, Ce и катионов неметаллов H^+ , I^+ для следующих комбинаций зарядов катионов A , B и анионов X : (+1, +3, -2), (+2, +2, -2), (+1, +1, -1), (+2, +4, м3). Проведенные расчеты указывают на удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических параметров элементарных ячеек модельных структур (табл. 1). Наибольшие отклонения в параметрах элементарной ячейки равны 2,5% для параметра a и 1,5% для параметра c .

Таблица 1

Результаты моделирования кристаллических структур ABX_2 семейства делафоссита*

Формула	Структ. тип	Код базы данных ICSD	Параметры элементарной ячейки					
			$a \cdot 10^{-10}$ м			$c \cdot 10^{-10}$ м		
			Экспер.	Теорет.	$\Delta, \%$	Экспер.	Теорет.	$\Delta, \%$
CuFeO ₂	1	31918	3,0351	3,056	0,7	17,166	17,038	0,7
CuAlO ₂	1	31701	2,8604	2,791	2,4	16,953	16,966	0,1
CuGaO ₂	1	60846	2,977	3,002	0,8	17,171	17,018	0,9
AgFeO ₂	1	31919	3,0391	3,055	0,5	18,590	18,441	0,8
PtCoO ₂	1	31916	2,830	2,814	0,6	17,837	17,937	0,6
PdCoO ₂	1	31917	2,8300	2,800	1,1	17,743	17,928	1,3
NaHF ₂	1	28380	3,476	3,473	0,1	13,76	13,781	0,2
BaHgO ₂	1	74076	4,0991	4,099	0,002	19,365	19,517	0,8
NaFeO ₂	2	75588	3,0221	3,073	1,7	16,0817	16,017	0,4
KCeS ₂	2	351	4,288	4,306	0,4	21,800	22,052	1,2
SrZrN ₂	2	82537	3,37302	3,381	0,2	17,6756	17,478	1,1
CsICl ₂ **	3	14260	6,313	6,156	2,5	12,232	12,049	1,5

Примечания:

*Обозначения структурных типов: 1 – делафоссит, CuFeO₂, 2 – a -NaFeO₂, 3 – CsICl₂.

**Параметры элементарной ячейки приведены в гексагональной установке.

Межатомные расстояния, рассчитанные по результатам проведенного моделирования, также незначительно отклоняются от экспериментальных значений (табл. 2).

В табл. 2 приведены данные по одному представителю каждого структурного типа семейства делафоссита. Для других рассмотренных структур отклонения между экспери-

ментальными и теоретическими расстояниями находятся в таких же пределах. Полученные на основании моделирования известных кристаллических структур семейства делафоссита результаты указывают на перспективность моделирования структур новых фаз, производных от базовых структур, рассмотренных в настоящей работе.

Таблица 2

Основные межатомные расстояния в структурах семейства делафоссита

Структура, тип данных	Межатомные расстояния ($d \cdot 10^{-10}$ м)					
	$d(A-X)$	$\Delta, \%$	$d(B-X)$	$\Delta, \%$	$d(X-X)$	$\Delta, \%$
CuFeO ₂ , exper.	1,830		2,034		2,706	
теорет.	1,866	2,0	2,016	0,9	2,627	2,9
NaFeO ₂ , exper.	2,398		2,028		2,707	
теорет.	2,466	2,8	2,016	0,6	2,610	3,6
CsCl ₂ , exper.	2,553		3,651*		3,787	
теорет.	2,553	0,0	3,564*	2,4	3,718	1,8

Примечание. *Средние расстояния Cs–Cl.

Список литературы

1. Mingzhe Y., Gayatri N., Zhiqiang J., Yiyang W. p-Type Dye-Sensitized Solar Cells Based on Delafossite CuGaO₂ Nanoplates with Saturation Photovoltages Exceeding 460 mV // J. Phys. Chem. Lett. – 2012, – Vol. 3. – № 9. – P. 1074–1078.
2. Climent-Pascual E., Norby P., Andersen N.H., et al. Spin 1/2 Delafossite Honeycomb Compound Cu₅SbO₆ // Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 51. – № 1. – P. 557–565.

3. Brown I.D. The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model // Oxford University Press, USA. – 2002. – 278 p.

4. Голубев А.М., Татьяна И.В., Горячева В.Н. и др. Моделирование структур ионных кристаллов с использованием концепции валентностей связей // Необратимые процессы в природе и технике: труды Третьей Всеросс. конф. (Москва, 26-28 янв. 2005 г.) – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана; РАН. Физический ин-т им. П.Н. Лебедева, 2005. – С. 106–108.

Экология и здоровье населения

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СОСТОЯНИЕ ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ Г. УСТЬ-КАМЕНОГОРСК

Омирбаева С.М., Сейлханова Ж.А.,
Шпаков А.Е.

РГКП «Национальный центр гигиены труда
и профессиональных заболеваний» МЗ РК,
Караганда, e-mail: saule1952@gmail.com

Наиболее существенное воздействие на организм взрослого населения оказывают тяжелые металлы, вызывая и провоцируя различного рода хронические или острые отравления, аллергические и злокачественные заболевания [1].

Наибольший ущерб окружающей среде Восточно-Казахстанской области наносят загрязнения воздушного бассейна выбросами свинцово-цинкового комбината. Вклад выбросов комбината в суммарный ущерб от загрязнения составляет 78%. При этом ущерб, обусловленный выбросом загрязняющих веществ, связан с загрязнением атмосферного воздуха с свинцом [2].

Наличие корректных эпидемиологических данных позволяет создавать адекватные модели риска, давать прогноз, наиболее приближенный к практике [3].

Целью явилось выявление причинно – следственной зависимости впервые выявленных заболеваний от загрязнения почвы.

Материалы и методы. Заболеваемость изучали по данным статистической отчетности Ф. № 12 «Отчет о числе заболеваний, зарегистрированных у больных, проживающих в районе обслуживания лечебной организации» за 2005–2009 гг. Анализ распространенности заболеваний по отдельным классам проводили в со-

ответствии МКБ-10. Статистическая обработка материалов проводилась с использованием современных методов биостатистики. Рассчитывали среднюю арифметическую величину (M), ошибку средней (m), а также 95% доверительные интервалы ($ДИ = M \pm 1,96 \cdot m$). Сравнительный анализ интенсивных показателей исследуемых и контрольных регионов проводили по Стьюденту. В анализе использованы средние годовые значения содержания вредных веществ в почве. Контрольным районом выбран г. Щучинск. Для оценки достоверности данных применяли статистическую значимость различий $P < 0,05$. Вероятность возникновения заболеваний определяли путем расчета относительного риска (OR), $P < 0,05$ при $\chi^2 > 3,84$. Связь между показателями распространенности заболеваний и загрязнения почвы оценены с помощью регрессионного анализа.

Результаты. Анализ уровня впервые выявленных заболеваний выявил, что уровень общей заболеваемости среди взрослого населения г. Усть-Каменогорск составил 61612,1 \pm 99,5 случаев на 100000 населения (95% ДИ 61807,1–61417,1). Интенсивные показатели были в 1,9 раза выше, чем в контрольном районе ($P < 0,05$).

В структуре общей заболеваемости доля болезней органов дыхания составила (17,6%) – 10866,0 \pm 74,5 случаев на 100000 населения, болезни костно – мышечной системы (5,3%) – 3286,5 \pm 36,5 случаев на 100000 населения и новообразования составила (1,2%) – 743,8 \pm 17,6, болезни мочеполовой системы (12,3%) – 7599,2 \pm 54,2, врожденные аномалии, деформации и хромосомные нарушения (0,13%) – 83,6 \pm 5,9.

Применение регрессионного анализа позволило выявить, что содержание свинца в по-