

Химические науки

**СУММЫ ВАЛЕНТНОСТЕЙ СВЯЗЕЙ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ
ТИПА ЦИРКОНА**

Кучина Ю.В., Голубев А.М., Шаповал В.Н.,
Якушева Е.А.

Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана, Москва,
e-mail: julia.kuchina90@gmail.com

В структурном типе циркона $ZrSiO_4$ (пр. гр. симметрии $I4_1/amd$, $Z = 4$, $c/a \approx 0,9$) кристаллизуется большое число соединений с общей формулой ABO_4 . Данные соединения наряду с уже известными областями применения как природных, так и синтетических фаз представляют теоретический и практический интерес как матрицы для создания материалов с особыми физическими свойствами путем изо- и гетеровалентных замещений в катионной части кристаллической структуры. На основе циркона могут быть также получены материалы, перспективные для утилизации радиоактивных элементов [1].

В структурах типа циркона катионы сорта B находятся в центре тетраэдров $\{BO_4\}$, которые не связаны между собой общими атомами кислорода и окружают катионы сорта A с образованием вокруг них координационного полиэдра – додекаэдра Хорда (рис. 1, а) Каждый из тетраэдров $\{BO_4\}$ окружен шестью додекаэдрами $\{AO_8\}$ (рис. 1, б).

В соответствии с требованием электронейтральности формульной единицы суммарный заряд катионной части должен быть равен 8, что реализуется в следующих комбинациях зарядов катионов сортов A и B : $+5$ и $+3$, $+4$ и $+4$, $+3$ и $+5$, $+2$ и $+6$. Согласно концепции валентностей связей [2] сумма валентностей связей в первой координационной сфере для каждого

иона должна быть равна абсолютной величине его формального заряда (степени окисления). Расчет валентностей связей осуществляют по получившей наибольшее распространение экспоненциальной зависимости [2]

$$s = \exp[(R_0 - d)/b],$$

где R_0 и b – табулированные эмпирические константы, d – межатомное расстояние катион–анион. Расстояния $B-O$ в тетраэдрах $\{BO_4\}$ равны между собой, поэтому валентность связи $B-O$ приближенно равна теоретическому значению $n/4$, если заряд катиона сорта B равен n . Так как атомы кислорода в структурах типа циркона контактируют с одним катионом сорта B и с двумя катионами сорта A , то остаток валентности связи $2 - n/4$ должен распределяться между двумя связями $A-O$ таким образом, чтобы сумма валентностей связей атома кислорода была равна 2, а сумма валентностей связей атома A равнялась его заряду. Для теоретически рассчитанных структур можно получить практическое совпадение рассчитанных и табличных значений зарядов ионов [3, 4]. При расчетах по экспериментальным данным идеальные совпадения довольно редки. В качестве критерия отклонения табличных значений зарядов ионов от рассчитанных по экспериментальным данным может служить глобальный индекс неустойчивости (global instability index) GII [2], рассчитываемый по формуле:

$$GII = [\sum(d^2/N)]^{1/2},$$

где d – разность между табличным и рассчитанным зарядом для N ионов в независимой части элементарной ячейки. Для стабильных кристаллических структур $GII < 0,2$.

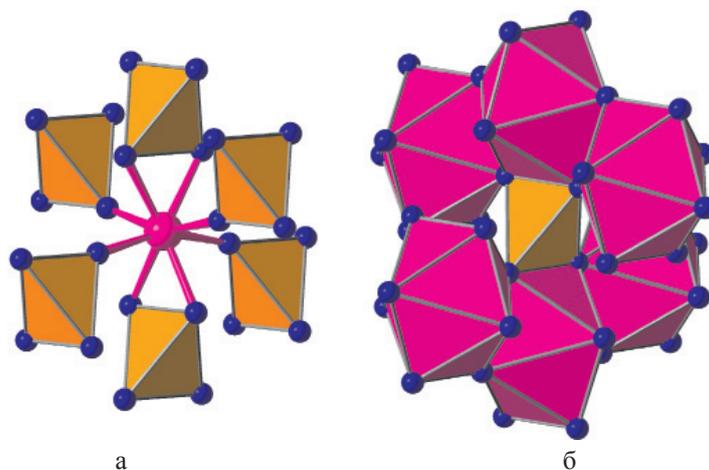


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры типа циркона:
а – окружение катиона A шестью тетраэдрами $\{BO_4\}$;
б – окружение тетраэдра $\{BO_4\}$ шестью полиэдрами $\{AO_8\}$;

В настоящей работе проведено моделирование кристаллических структур семейства циркона с различными комбинациями зарядов катионов сортов A и B для оценки возможности теоретического поиска новых фаз, производных от циркона. В процессе моделирования минимизировался предложенный в [3] функционал

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

где ΔZ_i – разность между табличным и рассчитанным согласно концепции валентностей связей зарядом иона; d_{A-A} – расстояние анион-анион; B – эмпирическая константа. Расстояниями катион-катион можно пренебречь, так как их учет не вносит существенного вклада в окончательные результаты. Расчет валентностей связей осуществлялся по приведенной ранее экспоненциальной зависимости, параметры R_0 и b были взяты из [2]. Использовалось универсальное

значение параметра $b = 0,37$ для всех пар катион-анион.

Проведенные расчеты указывают на удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических параметров элементарных ячеек модельных структур. Относительные отклонения в параметрах элементарных ячеек, в основном, были менее 1% и только для структуры хромата кальция CaCrO_4 отклонения составили 1,5% для параметра a и 1,0% для параметра c (таблица).

Для всех модельных структур были получены низкие значения индекса GII , не превышающие 0,011. Индексы GII рассчитанные по экспериментальным данным находились в пределах от 0,03 до 0,135, что свидетельствует о корректности применения концепции валентностей связей для кристаллохимического анализа рассматриваемых структур.

Результаты моделирования кристаллических структур ABO_4 типа циркона*

Формула	Источник экспериментальных данных	Параметры элементарной ячейки					
		$a, \text{Å}$			$c, \text{Å}$		
		Эксп.	Теор.	$\Delta, \%$	Эксп.	Теор.	$\Delta, \%$
ZrSiO_4	9005518	6,6039	6,5450	0,9	5,9783	6,0266	0,8
ThGeO_4	[5]	7,2399	7,2749	0,5	6,5425	6,5305	0,2
LuPO_4	9013510	6,7989	6,8037	0,07	5,9664	6,0006	0,6
NbBO_4	9012847	6,2141	6,2474	0,5	5,4760	5,5039	0,5
CaCrO_4	[6]	7,222	7,3337	1,5	6,285	6,3499	1,0

Примечание. *В столбце «Источник» указаны литературная ссылка или номер записи в базе данных «Crystallography Open Database».

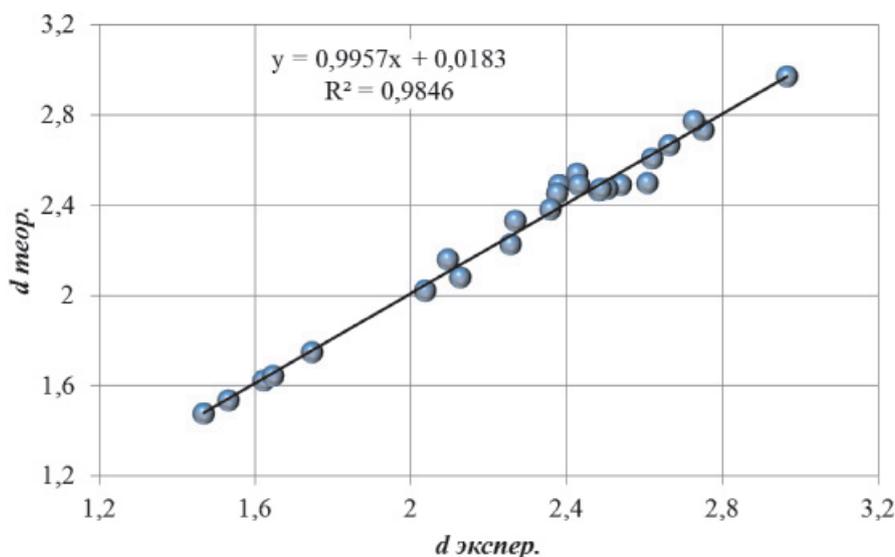


Рис. 2. Основные межатомные расстояния (Å) в структурах типа циркона

Межатомные расстояния $A-O$, $B-O$ и $O-O$, рассчитанные по результатам проведенного моделирования, также незначительно отклоняются от экспериментальных значений (рис. 2). Наименьшие расхождения в теоретических и экспериментальных межатомных расстояниях получены для связей $B-O$ в тетраэдрах $\{BO_4\}$ в интервале 1,4–1,8 Å. Это связано с равенством всех четырех расстояний по условиям симметрии тетраэдров $\{BO_4\}$. Увеличение или уменьшение этих расстояний по сравнению со средне-статистическими расстояниями для известных структур привело бы к отклонению суммы валентностей связей от табличных значения зарядов соответствующих ионов. Для расстояний $A-O$ в додекаэдрах $\{AO_8\}$ в интервале 2,0–2,6 Å расхождения в теоретических и экспериментальных межатомных расстояниях больше, чем для расстояний $B-O$ в тетраэдрах $\{BO_4\}$. Согласно симметрии додекаэдров $\{AO_8\}$ расстояния $A-O$ разбиваются на две группы неравных расстояний. В этом случае табличное значение

заряда катионов сорта A может быть получено при различных комбинациях двух типов расстояний $A-O$. Проведенные расчеты (рис. 2) указывают на удовлетворительное совпадение теории и эксперимента и для расстояний $A-O$.

Полученные на основании моделирования известных кристаллических структур типа циркона результаты указывают на перспективность моделирования структур новых фаз, производных от фаз, рассмотренных в настоящей работе.

Список литературы

1. Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. // J. Mater. Res. – 1995. – Vol. 10. – № 2. – P. 243–246.
2. Brown I.D. // Chem. Rev. – 2009. – Vol. 109. – № 12. – P. 6858–6919.
3. Голубев А.М., Татьяна И.В., Горячева В.Н., Березина С.Л., Шаповал В.Н. // Совр. естеств.-науч. и гуман. пробл. Сб. тр. – М.: Логос, 2005. – С. 177–183.
4. Голубев А.М., Писаревский А.И., Журавлев С.В., Степанов М.Б. // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – № 12 (часть 1). – С. 122–124.
5. Achary S.N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2012. – Vol. 377. – № 012031.
6. Weber G., Range K.-J. // Zeit. Naturforsch. – 1996. – Vol. 51b. – № 5. – P. 751–753.

Экономические науки

АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗВИТИЯ ДЕТСКОГО ТУРИЗМА В РОССИИ

Золотарева Ю.В.

*Северо-Кавказский институт – филиал
ФГБОУ ВПО «Российской академии народного
хозяйства и государственной службы
при президенте РФ», Ессентуки,
e-mail: zolotulya@mail.ru*

Актуальность исследования данной темы связана с тем, что проблемами детского туризма занимаются в нашей стране не достаточно как на теоретическом, так и на практическом уровне. Данный факт обусловлен тем, что детский туризм никогда не приносил большого дохода предпринимателям, предоставляющим услуги в этой сфере и, кроме того, данный тип деятельности связан с высокой ответственностью перед родителями, детьми и обществом. Большинство предпринимателей, специализирующихся на туризме предпочитают выбирать более неприхотливые и высокодоходные сегменты рынка, нежели дети. Однако сегодня стоит остро вопрос об организации досуга ребенка в дни школьных каникул.

В данной работе мы попытаемся представить доказательства того, что развивать детский туризм в стране необходимо с целью укрепления здоровья ребенка и изменения его отношения к окружающей действительности.

В условиях экономической нестабильности наблюдается рост хронической заболеваемости детей в возрасте от 0 до 14 лет. Если количество детей страдающих различными недугами в 2008 году составляло 48654594 чел., то в 2013 году их число уже выросло до

53230160 чел. Проведем небольшой анализ по группам заболеваний. Количество детей страдающих заболеваниями верхних дыхательных путей в 2008 году – 24419583 чел., в 2013 году 28662097 чел. Число неврологических расстройств также увеличилось (1953035 чел. на 2008 год, 2150518 чел. на 2013 год). Это возрастная группа от 0 до 14 лет. Болезни органов пищеварения в 2008 г. выявлены у 3198637 чел., в 2013 году таких детей уже зарегистрировано в количестве 3205364 чел.

Количество травм у детей данной группы увеличилось с 2265261 чел. в 2008 году до 2446241 чел. в 2013 году. Болезни костно-мышечной системы и соединительной ткани также стали более распространены, в 2008 году число заболевших детей составляет 1703566 чел., а в 2013 году таких детей уже 1781458 чел. Травм, отравлений и некоторых других последствий внешних причин в 2008 году зафиксировано 2265261 чел., а в 2013 году уже 244624 чел., врожденных аномалий (пороки развития), деформации и хромосомных нарушений зарегистрировано в количестве 692481 чел., в то время как в 2013 году таких детей стало 779564 чел.

Анализируя группу подростков в возрасте от 15 до 17 лет сделаем вывод о том, что произошло наоборот, снижение заболеваний с 11017487 чел. в 2008 году до 9291629 чел. в 2013 году по всем группам хронических заболеваний. Именно в этом возрасте подростки чаще самостоятельно выходят на улицу, наблюдается тенденция заинтересованности в этой группе танцами и различными видами спорта. Самые активные респонденты это молодые