

Маник О.Н., Маник Т.О., Билинский-Слотыло В.Р.

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ГИБРИДНЫХ
ОРБИТАЛЕЙ И МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КРИСТАЛЛАХ АНТИМОНИДА КАДМИЯ**

Разработан метод расчетов параметров электронного строения гибридных орбиталей, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в кристаллах антимонида кадмия. На основе квантовомеханического подхода проведены расчеты эффективных зарядов, эффективных радиусов, а также перераспределения электронной плотности и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей, что может быть использовано при разработке новых материалов на основе CdSb с прогнозируемыми свойствами.

Ключевые слова: неэквивалентные гибридные орбитали, эффективные радиусы, эффективные заряды, энергии диссоциации.

This paper reports on the development of method and results of calculating parameters of electronic structure of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in cadmium antimonide crystals. On the basis of quantum-mechanical approach, calculations were made of effective charges, effective radii, as well as of the redistribution of electron density and dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals which can be used in the development of new CdSb-based materials with predicted properties.

Key words: nonequivalent hybrid orbitals, effective radii, effective charges, dissociation energies.

Введение

Антимонид кадмия – хорошо изученное полупроводниковое соединение, широко используемое в электронной технике, а твердые растворы на его основе имеют перспективу применения в термоэлектричестве. Актуальность проведения комплексных исследований вызвана тем, что влияние межатомного взаимодействия на динамику формирования химической связи в низкосимметричных кристаллах ромбической сингонии мало исследовано.

В связи с этим прогнозирование термоэлектрических свойств полупроводниковых соединений на основе CdSb путем теоретического анализа их электронного строения является актуальной задачей материаловедения.

Следует отметить, что попытки создания количественного метода расчета параметров электронной структуры вещества на основе как строгого квантовомеханического, так и эмпирического подходов, пока безуспешны.

Опыт использования различных моделей, учитывающих необходимые для построения теории концепции, свидетельствует о том, что в условие задачи должны быть введены

качественно новые представления. Сформулировать их только логико-математическим путем, минуя обобщение опытных данных, не представляется возможным.

Предварительная работа по такому обобщению, проделанная в рамках эмпирического подхода [1 – 3] показала, что независимое развитие теоретического и эмпирического подходов должно уступить место комбинированному методу, сочетающему преимущества квантовомеханического и опыт кристаллохимического подходов к изучению электронной структуры вещества.

Сочетание принципов двух разных подходов в едином количественном методе не является механическим суммированием каких-либо понятий или приемов вычислений. Теоретическое осмысливание многочисленных эмпирических зависимостей связано с пересмотром сложившихся взглядов, что не всегда является результатом развития существующих теорий, а зачастую отрицает некоторые из них. Поэтому путь к решению задачи лежит через анализ эмпирического материала и квантовомеханического описания взаимосвязи свойств элементов и образуемых ими соединений.

Квантовохимические модели электронного строения элементов и образуемых ими соединений

Согласно квантовой механике [4], анализ распределения электронной плотности сводится к расчету волновой функции ψ , квадрат которой ψ^2 определяет вероятность нахождения электрона в заданной области атома. Описание изменения значений ψ^2 в зависимости от расстояния r до ядра дает информацию о распределении электронного облака, качественно по-новому суммируя сведения об индивидуальных особенностях электронов. Различный вид их атомных орбиталей влияет на силы связи электронов с ядром что позволяет воспользоваться статистикой Ферми, согласно которой вероятность заполнения любого состояния в атоме с энергией E :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где E_F – энергия Ферми, соответствующая $f(E_F) = \frac{1}{2}$; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Это в свою очередь позволило в [5] считать, что при известных зависимостях $\psi^2 = f(r)$ для любого элемента с различной степенью ионизации, а также определенных при этом значениях ψ_F^2 и r_F (фермиевских радиусов), зависимость r_F от числа электронов n на орбиталях характеризует электронные конфигурации взаимодействующих атомов в зависимости от длин и числа образованных ими связей.

Попытки связать воедино и обобщить анализ разносторонней эмпирической информации о свойствах атомов и их ионов на основе опыта, а также существующих теорий и традиций кристаллохимического подхода, предпринимались в различных работах. Так, в работах [1 – 3] проведено исследование взаимосвязи электронных свойств и структуры полупроводниковых расплавов с диаграммами состояния, установлена классификация расплавов в зависимости от характера химической связи. В работах [5 – 7] анализ эмпирической информации о свойствах элементов и электронном строении образуемых ими соединений проводился с позиций ионных радиусов R_U .

Таким образом, необходимость построения полуфеноменологических уравнений,

связывающих величину R_U с числом электронов n на орбиталях атомов, вытекает из анализа затруднений современных количественных теорий межатомного взаимодействия.

Конкретная форма систем таких уравнений и их решений будет зависеть от того, какие полуэмпирические представления будут при этом задействованы. Наиболее простые соотношения были получены путем постулирования линейной зависимости: числа электронов во внешней оболочке атома от логарифма его фермиевского радиуса [5]. Наиболее полезными при поисках формы графического решения задачи о связи R_U с n оказались численные значения электроотрицательностей (ЭО). Взаимосвязь тангенса угла наклона прямолинейных зависимостей логарифма R_U от n $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta \lg R_U}{\Delta n}$ и ЭО исключает возможность произвольного изменения сопоставляемых величин.

Хорошее согласование комплекса опытных данных о различных физико-химических свойствах атомов и их ионов с величинами R_U и $\operatorname{tg}\alpha$ дает постулируемая в [6] зависимость:

$$\lg R_{UA}^x = \lg R_{UA}^0 - x \operatorname{tg}\alpha, \quad (2)$$

где R_{UA}^0 – радиус атома в невозбужденном состоянии, а x – валентность.

Коэффициенты R_{UA}^0 и $\operatorname{tg}\alpha$ уравнений типа (2) закономерно изменяются в зависимости от положения элемента в таблицы Менделеева.

Таким образом, полезность уравнений типа (2) определяется тем, насколько их использование позволяет избежать затруднений современных теорий химической связи и получить достаточно точное и физически осмысленное описание результатов межатомного взаимодействия.

Образование химической связи сопровождается перестройкой валентных электронных оболочек взаимодействующих атомов, вследствие которой сферическая симметрия их электронных облаков нарушается. Однако при любом типе связи перераспределение электронов осуществляется так, чтобы обеспечивалась непрерывность и плавность волновой функции, сопрягающей их ионные остовы.

Поскольку уравнения (2) описывают изменение R_U атомов A и B при изменении числа электронов на орбиталях каждого, задача сводится к составлению условия равенства величин ψ_A^2 и ψ_B^2 в точке ψ_{\min}^2 при любой длине связи $A-B$.

Допуская равенство абсолютных значений зарядов взаимодействующих атомов, зависимость (2) принимает вид системы уравнений:

$$\lg R_{UA}^{+x} = \lg R_{UA}^0 - x \operatorname{tg}\alpha_A, \quad (3)$$

$$\lg R_{UB}^{-x} = \lg R_{UB}^0 + x \operatorname{tg}\alpha_B, \quad (4)$$

$$d_l = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x}. \quad (5)$$

С позиций квантовомеханического подхода к решению проблемы химической связи система уравнений (3)–(5) формально рассматривает геометрические условия контакта сферических электронных облаков с разным уровнем плотности на их границе, т.е. $\psi_{\min A}^2 + \psi_{\min B}^2$. При этом сложный процесс перестройки электронных оболочек взаимодействующих атомов сводится к простой передаче электронов с орбиталей одного на орбитали другого. Поэтому необходимы дополнительные критерии, позволяющие кристаллохимическую систему уравнений (3)–(5) перевести на язык квантовой химии.

Для этого необходимо было проанализировать зависимость межатомных расстояний от

эффективных зарядов: $d_l = f(z_{эф})$. Оказалось, что в любой точке этой зависимости, кроме $d_l = d_{\min}$, плотность состояний на границах ионов – различна. К тому же для определения эффективных зарядов и соответствующих эффективных радиусов атомов в связях с $d_l < d_{\min}$, остается использовать d_{\min} в качестве параметров момента, начиная с которого образование связи ($A-B$) сопровождается уходом электронов на другие направления межатомного взаимодействия, т.е. она становится донорной. Изменение значений $z_{эф}$ атомов должно осуществляться так, чтобы обеспечивалось равенство плотностей состояний на границах соответствующих ионов. Это условие выполнимо в том случае, если удаление электронов ($+\Delta q$) или их локализация ($-\Delta q$) на данном направлении связи одинаково изменяют значения зарядов, которые имеет данная пара атомов при $d_l = d_{\min}$, т.е. $z_{эфA(B)} = z_{\min A(B)} + \frac{\Delta q}{2}$.

Условия сохранения непрерывности волновой функции в зоне сопряжения ионных остовов взаимодействующих атомов при таком подходе даются системой уравнений [6]:

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (6)$$

$$\lg R_{UA}^{ZA} = \lg R_{UA}^o - (z_{\min A} + \Delta q / 2) \cdot \operatorname{tg} \alpha_A, \quad (7)$$

$$\lg R_{UB}^{ZB} = \lg R_{UB}^o - (z_{\min B} + \Delta q / 2) \cdot \operatorname{tg} \alpha_B. \quad (8)$$

Внешне система уравнений (6) – (8) и (3) – (5) принципиально не различаются, но в действительности замена величины x на $(z_{\min A(B)} + \Delta q / 2)$ изменяет их физический смысл. Функция $d_1 = f(z_{эф})$, рассчитанная в кристаллохимическом подходе ($x_A = -x_B$), корректна с квантовомеханической точки зрения только при $d_1 = d_{\min}$, но этого достаточно, чтобы система уравнений (6) – (8) решалась при известном d_1 .

На этом основывается вывод принципов использования неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО) для описания межатомного взаимодействия и построения жестких схем взаимосвязи параметров электронного строения с физико-химическими свойствами получаемых соединений. При такой постановке задачи на первый план выдвигаются закономерности расшифровки электронных конфигураций атомов по длине образованной ими связи. В то же время с позиций НГО тип структуры и набор межатомных расстояний должны быть функцией индивидуальных свойств взаимодействующих атомов. Из такого обобщающего описания следует, что различие природы химической связи (с точки зрения определения донора и акцептора в паре $A-B$) является следствием действия единых для всех соединений закономерностей перераспределения электронов между партнерами для обеспечения непрерывности волновой функции ψ .

Возможность получения уравнений (6) – (8) открывает широкие перспективы для решения задач прогнозирования.

Ценность такой информации состоит также в том, что для получения уравнений (6) – (8) достаточно изучить структуру двух представителей группы соединений – аналогов, а для остальных ее членов необходимую информацию можно получить расчетным путем. Такие расчеты становятся актуальными и в связи с тем, что границы области гомогенности дефектных фаз определяются прочностью их межатомной связи, а возможности решения задач такого типа на основе теории НГО еще не изучены.

Эффективные заряды и эффективные радиусы атомов неэквивалентных химических связей в кристаллах антимонида кадмия

Характерной особенностью химической связи в кристаллах $CdSb$ является то, что подрешетки кадмия и сурьмы смещены относительно друг друга. При этом каждый атом Cd в своем ближайшем окружении имеет три атома Sb и один атом Cd , а каждый атом Sb имеет три ближайших атома Cd и один атом Sb . Всего имеется пять неэквивалентных составляющих химической связи, различных как по межатомным расстояниям, так и по составу компонентов. Анализ моделей химической связи приведен в работе [8].

Для решения поставленной задачи необходимо было записать систему уравнений (6) – (8) для каждой i – НГО, а затем путем решения обратной задачи по известным межатомным расстояниям d_i ($1 \leq i \leq 5$) находить $R_{U_{Cd}}$, $R_{U_{Sb}}$, Δq .

Решение системы логарифмических трансцендентных уравнений проводилось вариационным методом. Задавалось погрешность $\varepsilon \geq d_i^{эксн} - d_i^{теор}$, которая в нашем случае для всех $1 \leq i \leq 5$ не превышала 0.01%. Точность расчетов ограничивалась точностью экспериментальных методов нахождения межатомных расстояний.

Необходимые для составления систем уравнений (6) – (8) $\text{tg}\alpha_{Cd}$ и $\text{tg}\alpha_{Sb}$ были найдены по методике [5]. В результате проведенных расчетов были получены численные значения:

$$\text{tg}\alpha_{Cd} = 0.095; \text{tg}\alpha_{Sb} = 0.076. \quad (9)$$

С целью корректного использования формализма метода НГО в численных расчетах в настоящей работе была построена диаграмма $d_i = f(z_i^{\text{эф}})$.

На рисунке приведена зависимость межатомных расстояний d_i связей $\varphi_i(Cd_x - Sb_{-x})$ (в ангстремах) от эффективных зарядов x в диапазоне $-4 < x < 4$. Как следует из приведенных результатов минимум на этой зависимости реализуется при $d_{\min} = 2.9271 \text{ \AA}$, который превышает реальные межатомные расстояния вдоль связей $\varphi_1(Cd - Sb)$, $\varphi_2(Cd - Sb)$ и $\varphi_3(Cd - Sb)$. Аналогичная картина наблюдается и для связей $\varphi_4(Sb - Sb)$ и $\varphi_5(Cd - Cd)$. Все это привело к необходимости провести перерасчет эффективных зарядов для каждой связи.

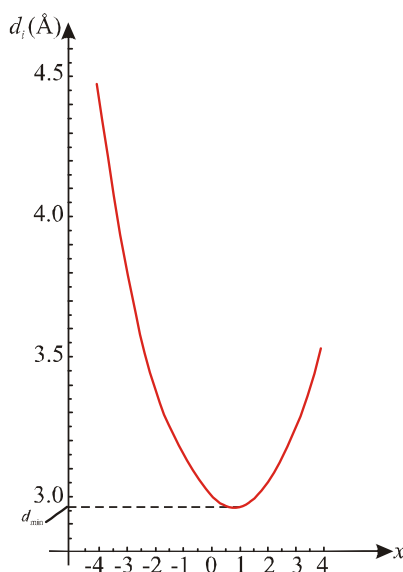


Рис. Зависимость длины d_i от эффективных зарядов x Cd и Sb связи $\varphi_i(Cd_x - Sb_{-x})$.

Далее с учетом вышеуказанных замечаний были рассчитаны $R_{USb}^i, R_{UCd}^i, \Delta q_i$ для неэквивалентных гибридных орбиталей $1 \leq i \leq 5$. Достоинством рассматриваемого подхода является то, что он в простой и единой для каждого типа соединений форме обобщает сведения не только о межатомных расстояниях, но и параметрах электронного строения: при известных $tg\alpha$ и R^0 замена R_{UA} и R_{UB} выражениями (7) – (8) позволяет рассчитывать $\Delta q, z_{эф}, R_{Uэф}$ и d_1 . Из такого обобщающего описания следует, что различие природы химической связи (с точки зрения определения донора и акцептора в паре $(A-B)$, которую принято называть валентностью) является следствием действия единых для всех соединений закономерностей перераспределения электронов между партнерами для обеспечения непрерывности волновой функции. При этом ценность точной количественной картины возрастает оттого, что зависимости энергии разрыва химических связей $D = f(R_{UA}/R_{UB})$ имеют четкий физический смысл, так как отношение R_{UA}/R_{UB} определяет положение и абсолютное значение Ψ_{\min} в межядерном пространстве.

Поэтому вывод полуэмпирических зависимостей, которые можно использовать для вычисления энергий связей между неоднородными атомами в размерных молекулярных группировках, можно считать одной из важных задач теории НГО. Возможность единой физической интерпретации подобных уравнений будет во многом определяться достижениями в описании взаимосвязи индивидуальных характеристик атомов с типами и периодами образованных ими структур. Результаты изучения межатомного взаимодействия в соединениях, различающихся по стехиометрии, структуре, предполагаемому типу химической связи и физико-химическим свойствам, дают основание утверждать, что использование НГО для описания условий непрерывности волновой функции между партнерами связей позволяет перейти к решению задач проблемы прогнозирования в материаловедении.

Таким образом, в результате учета квантовомеханической интерпретации эмпирического материала путем сочетания принципов различных подходов – логико-математического и экспериментального – в едином количественном методе расчета параметров электронного строения вещества в настоящей работе стало возможным описать зависимость энергий связей НГО от их длин и электронных конфигураций взаимодействующих атомов в низкосимметричных кристаллах антимонида кадмия одним общим выражением:

$$D_{A-B}^{(j)} = \frac{c_1(R_{UA}^0 + R_{UB}^0)}{(tg\alpha_A + tg\alpha_B) \left(\frac{1}{d_j} - \frac{c_2 d_j}{d_j^2 - R_{UA} R_{UB}} \right)}, \quad (10)$$

где R_{UA}^0 и $tg\alpha_{A(B)}$ – коэффициенты уравнений (3) – (4) для атомов A и B , а R_{UA} и R_{UB} – эффективные радиусы их ионов в связи $(A-B)$ длиной d_j ($1 \leq j \leq 5$).

Постоянные c_1 и c_2 выбираются из следующих соображений: c_1 – коэффициент, отражающий взаимосвязь размерных и энергетических характеристик межатомного взаимодействия, таких как потенциалы ионизации, эффекты экранирования, электроотрицательность с эффективными радиусами и межатомными расстояниями. В случае использования несистемных единиц, когда энергия измеряется в электрон-вольтах, а расстояние в ангстремах (\AA), для всех НГО $CdSb$ c_1 принимает значение равное: $c_1 = 0.046 \text{ эВ}/(\text{\AA})^2$. c_2 – коэффициент, зависящий от типа кристаллической структуры, и отражает количественную связь между коэффициентами $tg\alpha_A$ и $tg\alpha_B$ из уравнений (3) – (4) и

величинами (R_{UA}/R_{UB}). Поэтому при решении самосогласованной вариационной задачи в первом приближении выбирается $c_2 \approx 0.5$ и для различного состава может находиться в пределах $0 < c_2 < 1$.

В результате проведенных расчетов, согласно (10), были получены численные значения энергии связей НГО в кристаллах $CdSb$ (их еще называют энергиями диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей). Результаты расчетов эффективных радиусов межатомных расстояний R_U , перераспределения электронной плотности Δq , энергии диссоциации D_j приведены в таблице.

Таблица

*Эффективные заряды, эффективные радиусы и энергии диссоциации
неэквивалентных гибридных орбиталей в кристаллах CdSb*

Φ_j $R_U, \Delta e, D_j$	$\varphi_1(Cd - Sb)$	$\varphi_2(Cd - Sb)$	$\varphi_3(Cd - Sb)$	$\varphi_4(Sb - Sb)$	$\varphi_5(Cd - Cd)$
$d_j^{эксн} (\text{Å})$	2.84	2.91	2.81	2.81	2.99
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.8398	2.9102	2.8104	2.81	2.9894
$R_U^{Cd} (\text{Å})$	1.4408	1.4813	1.4239	–	1.4947
$R_U^{Sb} (\text{Å})$	1.399	1.4289	1.3865	1.405	–
R_U^{Cd} / R_U^{Sb}	1.02988	1.03667	1.02697	1	1
Δq связи φ_j	0.21	0.086	0.263	0.185	0.05
D_j (эВ)	6.78	6.95	6.71	7.598	6.414

Как следует из приведенных результатов, численные значения энергии разрывов химических связей НГО согласуются с результатами расчетов тонкой структуры химической связи в работах [8 – 11], проведенными методами микроскопической теории и решений обратных задач. Следует также отметить, что использованные в работе значения атомных констант, потенциалов ионизации и сродства к электрону взяты из работы [12].

Обсуждение результатов

Анализ полученных в настоящей работе результатов показал, что расчеты параметров электронного строения в низкосимметричных кристаллах по предлагаемой методике отличаются от предсказываемых современными количественными теориями химической связи. Энергия диссоциации НГО в кристаллах $CdSb$ зависит от межатомных расстояний. С возрастанием межатомных расстояний энергия взаимодействия атомов должна уменьшиться. В то же время, при этом происходит изменение электронной плотности на связях, которое может как усиливать этот эффект, так и ослаблять.

Речь идет не об уточнении количественных оценок, а о качественном изменении системы

взглядов на природу химической связи, и связано с отказом от одной из общепринятых концепций ($Z_A = -Z_B$) и усилением внимания к направленному характеру химической связи.

Обобщение получаемой информации о параметрах электронного строения ($Z_{эф}$, R_U , Δq) и сопоставление её с комплексом физико-химических свойств (в нашем случае, с энергией диссоциации НГО в $CdSb$) позволило выявить закономерности, привести которые в логически последовательную и стройную систему оказалось возможным только при квантово-механическом подходе.

Такой подход позволяет надеяться, что несовершенства теоретической трактовки затронутых в работе вопросов станут стимулом дальнейшего изучения проблем количественного описания межатомного взаимодействия в низкосимметричных кристаллах и сверхрешетках на их основе.

Выводы

1. На основании квантовомеханического подхода разработана методика применения неэквивалентных гибридных орбиталей для расчетов межатомного взаимодействия в кристаллах $CdSb$.
2. Проведены расчеты перераспределения зарядов Δq на неэквивалентных гибридных орбиталях, характеризующих образование связи, которое сопровождается уходом электронов на другие направления межатомного взаимодействия, т. е. она становится донорной ($+\Delta q$) или акцепторной ($-\Delta q$).
3. С учетом квантовомеханической интерпретации эмпирического материала разработана методика и проведены расчеты энергии разрыва неэквивалентных химических связей в кристаллах $CdSb$.
4. Полученные в работе результаты согласуются с результатами расчетов параметров химической связи методами микроскопической теории и могут быть использованы при разработке технологических режимов синтеза новых материалов на основе $CdSb$ с прогнозируемыми свойствами.

Литература

1. D.P. Belotskii, O.N. Manik, On the Relationship between Thermoelectric Material Melts' Properties and the State Diagrams 1.Regularires of Cleavage Manifestation in the State Diagrams, *J.Thermoelectricity* 1, 21 – 47 (1996).
2. D.P. Belotskii, O.N. Manik, On the Relation of Structure of Melts to the Diagrams of State in Thermo-electric Material. 2. Phase Changes and Electronic Properties of Melts, *J.Thermoelectricity* 2, 23 – 57 (1996).
3. Белоцкий Д.П., Маник О.М. О взаимосвязи электронных свойств и структуры расплавов термоэлектрических материалов с диаграммами состояния. 3. Структура ближнего порядка и характер химической связи. *Термоэлектричество*. 2001. №3. С. 3 – 24.
4. Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Москва. 1974. 752 с.
5. Приходько Э.В. О взаимосвязи термодинамических характеристик ионов с параметрами их электронного строения. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1991. № 2. С. 1 – 4.
6. Приходько Э.В. О взаимосвязи термодинамических свойств соединений с параметрами их

- электронного строения. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1991. № 8. С. 1 – 5.
7. Приходько Э.В., Руденко А.А. О влиянии эффективных зарядов компонентов на термодинамические свойства оксидных расплавов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1991. № 6. С.4 – 7
 8. Гуцул И.В., Маник О.Н., Маник Т.О. Математические модели теории упругости и химической связи в низкосимметричных кристаллах антимонидов кадмия и цинка. *Термоэлектричество*. 2010. № 2. С. 18 – 25.
 9. Маник О.Н. Гуцул И.В., Маник Т.О., Савчук А.И., Билинский-Слотыло В.Р. Структурно-энергетические особенности химической связи *Se, Te, Sb* и *Fe*. *Термоэлектричество*. 2011. № 3. С. 30 – 35.
 10. Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О. Об'ємні мікро- та наноструктури сенсорної електроніки на основі низькосиметричних кристалів групи $A^{II}B^V$. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4), 4-та міжнародна науково-технічна конференція. (28 червня – 2 липня, 2010 р., г. Одеса). Одеса, 2010. С. 144.
 11. Електронна структура та енергії розриву нееквівалентних хімічних зв'язків в кристалах *CdSb* та *ZnSb*. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах». (3-5 листопада 2016 р., г. Чернівці). Чернівці, 2016. С. 264.
 12. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. Под ред. В.Н. Кондратьева. Изд-во АН СССР, 1962.

Поступила в редакцию 18.11.2016